



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 6 日
Date of Application:

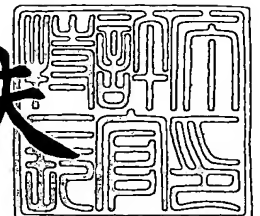
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 5 6 8 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 8 5 6 8 8]

出 願 人 株式会社半導体エネルギー研究所
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 1 5 4 7



【書類名】 特許願

【整理番号】 P007059

【提出日】 平成15年 3月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

 【氏名】 瀬尾 哲史

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

 【氏名】 中島 晴恵

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

 【氏名】 野村 亮二

【特許出願人】

 【識別番号】 000153878

 【氏名又は名称】 株式会社半導体エネルギー研究所

 【代表者】 山崎 舜平

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 002543

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機無機ハイブリッド材料および塗布用組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一種または複数種の金属原子を有する金属酸化物マトリクスと、前記金属原子にキレートを形成することにより結合した配位子と、を有する有機無機ハイブリッド材料であって、前記配位子は、前記金属原子に対してキレートを形成することにより着色性を示す有機化合物であることを特徴とする有機無機ハイブリッド材料。

【請求項 2】

一種または複数種の金属原子を有する金属酸化物マトリクスと、前記金属原子にキレートを形成することにより結合した配位子と、を有する有機無機ハイブリッド材料であって、前記配位子は、前記金属原子に対してキレートを形成することにより発光性を示す有機化合物であることを特徴とする有機無機ハイブリッド材料。

【請求項 3】

一種または複数種の金属原子を有する金属酸化物マトリクスと、前記金属原子にキレートを形成することにより結合した配位子と、を有する有機無機ハイブリッド材料であって、前記配位子は、前記金属原子に対してキレートを形成することにより半導体性を示す有機化合物であることを特徴とする有機無機ハイブリッド材料。

【請求項 4】

一種または複数種の金属原子を有する金属酸化物マトリクスと、フェノール性水酸基由来の酸素原子が前記金属原子に結合している配位子と、を有する有機無機ハイブリッド材料であって、前記配位子は窒素原子をヘテロ原子とする複素環をさらに有し、かつ、前記酸素原子と前記窒素原子とで前記金属原子に対してキレートを形成していることを特徴とする有機無機ハイブリッド材料。

【請求項 5】

一種または複数種の金属原子を有する金属酸化物マトリクスと、フェノール性



水酸基由来の酸素原子が前記金属原子に結合している配位子と、を有する有機無機ハイブリッド材料であって、前記配位子はカルボニル基をさらに有し、かつ、前記酸素原子と前記カルボニル基とで前記金属原子に対してキレートを形成していることを特徴とする有機無機ハイブリッド材料。

【請求項 6】

一種または複数種の金属原子を有する金属酸化物マトリクスと、フェノール性水酸基由来の酸素原子が前記金属原子に結合している配位子と、を有する有機無機ハイブリッド材料であって、前記配位子はアゾメチン基をさらに有し、かつ、前記酸素原子と前記アゾメチン基とで前記金属原子に対してキレートを形成していることを特徴とする有機無機ハイブリッド材料。

【請求項 7】

一種または複数種の金属原子を有する金属酸化物マトリクスと、カルボキシル基由来の酸素原子が前記金属原子に結合している配位子と、を有する有機無機ハイブリッド材料であって、前記配位子は窒素原子をヘテロ原子とする複素環をさらに有し、かつ、前記酸素原子と前記窒素原子とで前記金属原子に対してキレートを形成していることを特徴とする有機無機ハイブリッド材料。

【請求項 8】

一種または複数種の金属原子を有する金属酸化物マトリクスと、カルボキシル基由来の酸素原子が前記金属原子に結合している配位子と、を有する有機無機ハイブリッド材料であって、前記配位子はカルボニル基をさらに有し、かつ、前記酸素原子と前記カルボニル基とで前記金属原子に対してキレートを形成していることを特徴とする有機無機ハイブリッド材料。

【請求項 9】

一種または複数種の金属原子を有する金属酸化物マトリクスと、カルボキシル基由来の酸素原子が前記金属原子に結合している配位子と、を有する有機無機ハイブリッド材料であって、前記配位子はアゾメチン基をさらに有し、かつ、前記酸素原子と前記アゾメチン基とで前記金属原子に対してキレートを形成していることを特徴とする有機無機ハイブリッド材料。

【請求項 10】



一種または複数種の金属原子を有する金属酸化物マトリクスと、ヒドロキシルアミノ基由来の酸素原子が前記金属原子に結合している配位子と、を有する有機無機ハイブリッド材料であって、前記配位子はカルボニル基をさらに有し、かつ、前記酸素原子と前記カルボニル基とで前記金属原子に対してキレートを形成していることを特徴とする有機無機ハイブリッド材料。

【請求項 11】

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項に記載の有機無機ハイブリッド材料において、前記配位子として、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体、10-ヒドロキシベンゾ[h]-キノリンおよびその誘導体、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾールおよびその誘導体、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールおよびその誘導体、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾールおよびその誘導体、2-(2-ヒドロキシフェニル)ピリジンおよびその誘導体、3-ヒドロキシフラボンおよびその誘導体、5-ヒドロキシフラボンおよびその誘導体、サリチリデンアミンおよびその誘導体、ピコリン酸およびその誘導体、クマリン-3-カルボン酸およびその誘導体、サリチリデンアミノ酸およびその誘導体、ベンジリデンアミノ酸およびその誘導体、N-ベンゾイル-N-フェニル-ヒドロキシルアミンおよびその誘導体、N-シンナモイル-N-フェニル-ヒドロキシルアミンおよびその誘導体、のいずれかの構造を有する配位子を用いたことを特徴とする有機無機ハイブリッド材料。

【請求項 12】

請求項 1 乃至請求項 11 のいずれか一項に記載の有機無機ハイブリッド材料において、前記金属原子は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、およびインジウムからなる群より選ばれるいずれかの元素からなることを特徴とする有機無機ハイブリッド材料。

【請求項 13】

請求項 1 乃至請求項 12 のいずれか一項に記載の有機無機ハイブリッド材料に対し、さらに芳香族化合物を添加したことを特徴とする有機無機ハイブリッド材料。

【請求項 14】

前記芳香族化合物が有機色素または有機発光体または有機半導体であることを特徴とする請求項 13 に記載の有機無機ハイブリッド材料。

【請求項 15】

請求項 1 乃至請求項 14 のいずれか一項に記載の有機無機ハイブリッド材料を用いたことを特徴とするキャリア注入型エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 16】

請求項 1 乃至請求項 14 のいずれか一項に記載の有機無機ハイブリッド材料を用いたことを特徴とする真性エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 17】

請求項 15 または請求項 16 に記載のエレクトロルミネッセント素子を用いたことを特徴とする発光装置。

【請求項 18】

請求項 1 乃至請求項 14 のいずれか一項に記載の有機無機ハイブリッド材料が成膜されたガラス製品。

【請求項 19】

少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドと、前記金属原子に対してキレートを形成することにより着色性を示す有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物。

【請求項 20】

少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドと、前記金属原子に対してキレートを形成することにより発光性を示す有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物。

【請求項 21】

少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドと、前記金属原子に対してキレートを形成することにより半導体性を示す有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物。

【請求項 22】

少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドと、フェ



ノール性水酸基と窒素原子をヘテロ原子とする複素環とを有する有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物。

【請求項 23】

少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドと、フェノール性水酸基とカルボニル基とを有する有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物。

【請求項 24】

少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドと、フェノール性水酸基とアゾメチン基とを有する有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物。

【請求項 25】

少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドと、カルボキシル基と窒素原子をヘテロ原子とする複素環とを有する有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物。

【請求項 26】

少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドと、カルボキシル基とカルボニル基とを有する有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物。

【請求項 27】

少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドと、カルボキシル基とアゾメチン基とを有する有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物。

【請求項 28】

少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドと、ヒドロキシルアミノ基とカルボニル基とを有する有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物。

【請求項 29】

請求項 19 乃至請求項 21 のいずれか一項に記載の塗布用組成物において、前記有機化合物は、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体、10-ヒドロキシ



ベンゾ[h]ーキノリンおよびその誘導体、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾールおよびその誘導体、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールおよびその誘導体、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾールおよびその誘導体、2-(2-ヒドロキシフェニル)ピリジンおよびその誘導体、3-ヒドロキシフラボンおよびその誘導体、5-ヒドロキシフラボンおよびその誘導体、サリチリデンアミンおよびその誘導体、ピコリン酸およびその誘導体、クマリン-3-カルボン酸およびその誘導体、サリチリデンアミノ酸およびその誘導体、ベンジリデンアミノ酸およびその誘導体、N-ベンゾイル-N-フェニル-ヒドロキシルアミンおよびその誘導体、N-シンナモイル-N-フェニル-ヒドロキシルアミンおよびその誘導体、のいずれかであることを特徴とする塗布用組成物。

【請求項 30】

請求項 19 乃至請求項 29 のいずれか一項に記載の塗布用組成物において、前記金属原子は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、およびインジウムからなる群より選ばれるいずれかの元素からなることを特徴とする塗布用組成物。

【請求項 31】

請求項 19 乃至請求項 30 のいずれか一項に記載の塗布用組成物において、前記有機化合物の量は、前記金属アルコキシドに対して 1 当量以下であることを特徴とする塗布用組成物。

【請求項 32】

請求項 19 乃至請求項 31 のいずれか一項に記載の塗布用組成物において、前記有機溶媒は、低級アルコール、またはテトラヒドロフラン、またはアセトニトリルを含む有機溶媒であることを特徴とする塗布用組成物。

【請求項 33】

前記低級アルコールが、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、およびtert-ブタノールからなる群より選ばれるいずれかのアルコールであることを特徴とする請求項



3 2 に記載の塗布用組成物。

【請求項 3 4】

請求項 1 9 乃至請求項 3 3 のいずれか一項に記載の塗布用組成物に対し、さらに水を添加したことを特徴とする塗布用組成物。

【請求項 3 5】

前記水の添加量が、前記金属アルコキシドに対して 2 当量以上 6 当量以下であることを特徴とする請求項 3 4 に記載の塗布用組成物。

【請求項 3 6】

請求項 1 9 乃至請求項 3 5 のいずれか一項に記載の塗布用組成物に対し、さらに化学改質剤を添加したことを特徴とする塗布用組成物。

【請求項 3 7】

前記化学改質剤が、 β -ジケトンであることを特徴とする請求項 3 6 に記載の塗布用組成物。

【請求項 3 8】

請求項 3 6 または請求項 3 7 に記載の塗布用組成物において、前記化学改質剤の添加量が、前記金属アルコキシドに対して 0. 5 当量以上 6 当量以下であることを特徴とする塗布用組成物。

【請求項 3 9】

請求項 1 9 乃至請求項 3 8 のいずれか一項に記載の塗布用組成物に対し、さらに芳香族化合物を添加したことを特徴とする塗布用組成物。

【請求項 4 0】

前記芳香族化合物が有機色素または有機発光体または有機半導体であることを特徴とする請求項 3 9 に記載の塗布用組成物。

【請求項 4 1】

請求項 1 9 乃至請求項 4 0 のいずれか一項に記載の塗布用組成物を基材上に湿式塗布する第一の工程と、1 0 0℃以上 3 0 0℃以下の温度にて常圧下または減圧下で焼成する第二の工程と、を有する有機無機ハイブリッド材料の製造方法。

【請求項 4 2】

請求項 3 7 に記載の塗布用組成物を基材上に湿式塗布する第一の工程と、前記

β -ジケトンが前記金属原子に配位した状態の紫外吸収スペクトルに対して重なりを持つ波長の紫外線を照射する第二の工程と、100℃以上300℃以下の温度にて常圧下または減圧下で焼成する第三の工程と、を有する有機無機ハイブリッド材料の製造方法。

【請求項 4 3】

請求項 4 1 または請求項 4 2 に記載の有機無機ハイブリッド材料の製造方法において、前記湿式塗布が、ディップコート法、またはスピコート法、またはインクジェット法、のいずれかであることを特徴とする有機無機ハイブリッド材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する分野】

本発明は、金属酸化物マトリクスを有する有機無機ハイブリッド材料、および前記有機無機ハイブリッド材料の原料となる塗布用組成物に関する。また、前記有機無機ハイブリッド材料の製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

光、電子、化学、生体などに関わる機能性材料として、近年、有機無機ハイブリッド材料の開発が盛んに行われている。

【0 0 0 3】

有機無機ハイブリッド材料の合成手法はいくつか提案されているが、例えば、有機極性分子の層状構造無機化合物へのインターカレーションが知られている。この手法を用いることで、光記憶材料あるいはエキシマ蛍光発光コーティング材料への応用（特許文献 1 参照）や、有機 EL 素子への応用（非特許文献 1 参照）などが提案されている。

【0 0 0 4】

【特許文献 1】

特開平 1 1 - 2 6 3 6 1 5 号公報

【非特許文献 1】

M. エラ、外 3 名、アプライド フィジクス レターズ、Vol. 65、No. 8、676-678 (1994)

【0005】

また、有機無機ハイブリッド材料の合成手法として特に注目されているものに、ゾルーゲル法がある。ゾルーゲル法とは、液相反応により固体を生成させる化学反応の一種であり、コロイドが十分に流動性を持って安定している状態（ゾル）を調製し、溶媒等を濃縮・蒸発させることにより流動性を失った固体の状態（ゲル）に転移させる合成手法である。このようなゾルーゲル法の詳細については、多くの出版物から知見を得ることができる（例えば、非特許文献 2 参照）。また、ゾルーゲル法は元々、ガラスを製造する技術として注目されたものであり、現在では各種コーティング膜・バルク体の製法として既に実用化されている（非特許文献 3 参照）。

【0006】

【非特許文献 2】

作花 済夫 著、ゾルーゲル法の科学（アグネ承風社）

【非特許文献 3】

作花 済夫、セラミックス、第 37 巻、第 3 号、136-142 (2002)

【0007】

そして、このゾルーゲル法で得られる乾燥ゲルの状態を最終生成物として用いるのであれば、100～200℃程度の低温の熱処理で済むため、熱に弱い有機基や有機化合物（すなわち有機骨格）を導入した有機無機ハイブリッド材料を容易に合成することができる。つまり、低温で無機マトリクス（特に酸化物マトリクス）を形成できることが、有機無機ハイブリッド材料を合成する際におけるゾルーゲル法のメリットの一つと言える。

【0008】

ところで、ゾルーゲル法により有機無機ハイブリッド材料を合成する場合には、無機マトリクスと有機骨格との相溶性が重要になってくる。言い方を変えれば、有機骨格が凝集して相分離を起こさないよう、無機マトリクスと有機骨格との間に何らかの相互作用を持たせ、均一に分散するようにしなければならない。

【0009】

そのための手法としては、オルガノシリケートを用いた有機・無機ハイブリッド化が一般的である。オルガノシリケートとは、アルコキシル基を一部有機基で置換したシリケートのことであり、ポリジメチルシロキサンが代表的である。このようなオルガノシリケートを加水分解・重縮合することにより、共有結合を介して無機マトリクスと有機骨格が結合（相互作用）している有機無機ハイブリッド材料を合成できるため、先に述べた相分離のような現象を引き起こすことはない。

【0010】

このようなオルガノシリケートから得られる有機無機ハイブリッド材料は、耐熱性の高さといったような無機化合物の特徴と、柔軟性といったような有機化合物の特徴とを併せ持つ。例えば、ポリジメチルシロキサンを用いることで、ゴムのような性質を持ち、かつ耐熱性の高い有機無機ハイブリッド材料が合成されている（非特許文献4参照）。また、摺動部材への適用なども提案されている（特許文献2参照）。

【0011】

【非特許文献4】

ノリコ ヤマダ、外2名、ジャーナル オブ マテリアルズ ケミストリー、
vol. 7、No. 8、1491-1495（1997）

【特許文献2】

特開2002-212422号公報

【0012】

この他、オルガノシリケートに対してさらに有機化合物を添加し、ゾルーゲル法により合成した有機無機ハイブリッド材料もある。この場合も、オルガノシリケート由来の有機基と添加した有機化合物との間で、 π - π スタッキングのような相互作用を持たせることで、相分離を回避することができ、有効である。応用例としては、色素を添加することによる着色ガラスびんへの応用（非特許文献5参照）や、発光体を添加することによる有機EL素子への応用（非特許文献6および7、特許文献3および4参照）などが考えられている。これらに関しても、

無機化合物が持つ機械強度・耐久性の高さと、有機化合物が持つ多様な光物性（吸収・発光特性）を合わせ込んだものと言える。

【0013】

【非特許文献5】

有機無機ハイブリッド材料 技術資料集（技術情報協会）、208-215

【非特許文献6】

トニー ダンタス デ モレイス、外3名、アドバンスド マテリアルズ、vol. 11、No. 2、107-112（1999）

【非特許文献7】

モニカ シュナイダー、外3名、アドバンスド マテリアルズ、vol. 12、No. 5、351-354（2000）

【特許文献3】

特開平9-279135号公報

【特許文献4】

特開2000-306669号公報

【0014】

上述の通り、オルガノシリケートを用いることで、シリカマトリックスを持ち、かつ有機化合物と無機化合物の特徴を併せ持つ有機無機ハイブリッド材料が合成できる。しかしながら、これらの手法は当然、シリカマトリックスを持つ有機無機ハイブリッド材料にしか適用できない。

【0015】

金属酸化物の中には、耐久性・耐熱性・機械特性等の面でシリカに勝るものが数多く存在する。また、シリケートを用いるゾルーゲル法は、基本的に酸またはアルカリを必要とする上に、完全にゲル化するのに時間もかかるため、プロセス的にも有用ではない。したがって、シリカマトリックス以外に、金属酸化物マトリックスを持つ有機無機ハイブリッド材料を合成する手法を見出すことは重要である。

【0016】

有機無機ハイブリッド材料ではなく、単に金属酸化物をゾルーゲル法により作

製する手法自体はよく知られており、通常、金属アルコキシドを出発原料とする場合が多い。この場合、シリケートとは異なり、酸やアルカリを必要としないというメリットもある。ただし、金属アルコキシドは加水分解速度が極めて速い（非特許文献 8 参照）ため、加水分解・重縮合させるための水を加えるとすぐに水酸化物や酸化物の沈殿を生じてしまい、安定なゾルを調製できないのが難点である。

【0017】

【非特許文献 8】

ジアニエ ウェン、外 1 名、ケミストリー オブ マテリアルズ、No. 8、
1667-1681 (1996)

【0018】

これを克服するためには、加水分解の反応速度を遅くする必要があるが、よく用いられている手法として化学改質（例えばキレート安定化）が知られている（非特許文献 9 参照）。これは、金属アルコキシドのアルコキシル基を一部、 β -ジケトンやアルカノールアミン等で置換することにより、加水分解による急速なネットワークの形成を防ぐというものである。このような化学改質により、例えばジルコニアのように強度の優れた金属酸化物材料のコーティング膜を、ゾルーゲル法により形成することができる（特許文献 5 参照）。

【0019】

【非特許文献 9】

C. サンチェス、外 3 名、ジャーナル オブ ノンクリスタリン ソリッツ、
vol. 100、65-76 (1988)

【特許文献 5】

特開平 10-259095 号公報

【0020】

また、配位した β -ジケトン自体の特性を利用し、金属酸化物のパターニングに応用した例もある（非特許文献 10、特許文献 6 参照）。すなわち、キレートを形成した β -ジケトンは紫外域に吸収を有し、その吸収に対応する紫外光を照射することにより容易に脱離するため、 β -ジケトンで安定化したゾルを成膜後

、紫外線を照射することで、その照射部のみ加水分解・重縮合が進行して容易にゲル化する。そして、未照射部はゲル化しておらず、溶媒で洗い流せるため、パターンニングが可能となるのである。

【0021】

【非特許文献10】

カツヒデ シンモウ、外2名、ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライド
フィジクス、vol. 33、No. 8B、L1181-L1184 (1994

)

【特許文献6】

特許第3343377号

【0022】

ただし、これらの報告は全て、金属酸化物をゾルーゲル法で作製するための手法であり、金属酸化物マトリクスを有する有機無機ハイブリッド材料の合成に関する報告ではない。

【0023】

【発明が解決しようとする課題】

以上で述べたように、有機無機ハイブリッド材料のほとんどはシリカマトリクスであり、金属酸化物マトリクスのそれは極めて少ない。単に、金属アルコキシドと何らかの有機化合物とを同一の溶媒に溶解したゾルを調製し、有機無機ハイブリッド材料をゾルーゲル法により合成することは可能であるが、その際の金属酸化物マトリクスには最終的に有機基が存在しないため、先に述べた相溶性の問題が出てくる。したがって、金属酸化物マトリクスに直接有機基が結合した有機無機ハイブリッド材料が必要である。

【0024】

また、上記の非特許文献10および特許文献6で報告されている β -ジケトンを用いた化学改質（キレート安定化）にしても、 β -ジケトンはゾルを安定させるために添加したものであり、焼成や紫外線の照射で最終的にはマトリクスから脱離してしまう。つまり、金属酸化物マトリクスに直接結合したまま残留することで、単なる金属酸化物とは異なる機能を発現するという有機無機ハイブリッド

材料を実現することはできない。

【0025】

そこで本発明では、金属酸化物マトリクスに直接結合した有機基を有する有機無機ハイブリッド材料を提供することを課題とする。特に、金属酸化物マトリクスに直接結合した有機基が、着色性または発光性または半導体性を発現する機能性の有機無機ハイブリッド材料を提供することを課題とする。

【0026】

また本発明では、本発明の有機無機ハイブリッド材料を合成するための原料（塗布用組成物）を提供することを課題とする。さらに、その塗布用組成物を用いて本発明の有機無機ハイブリッド材料を製造する手法を提供することを課題とする。

【0027】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、金属原子に対してキレートを形成することにより着色性・発光性・半導体性を示す有機化合物（代表的には蛍光キレート剤など）を、金属アルコキシドないしは化学改質された金属アルコキシドの溶液に添加してゾルを調製し、ゾルーゲル法を適用することで、前記した課題を解決する有機無機ハイブリッド材料が合成できることを見出した。

【0028】

本発明に係る有機無機ハイブリッド材料は、金属酸化物マトリクスに発光性・着色性・半導体性を発現できる有機基（キレート剤）が結合しているという極めて新規な発想に基づく構造を有している。

【0029】

本発明の構成は、一種または複数種の金属原子を有する金属酸化物マトリクスと、前記金属原子にキレートを形成することにより結合した配位子と、を有する有機無機ハイブリッド材料であって、前記配位子は、前記金属原子に対してキレートを形成することにより着色性または発光性または半導体性を示す有機化合物（以下、「機能性キレート剤」と記す）であることを特徴とする有機無機ハイブリッド材料である。

【0030】

また、機能性キレート剤としては、フェノール性水酸基と窒素原子をヘテロ原子とする複素環とでキレートを形成する有機化合物、フェノール性水酸基とカルボニル基とでキレートを形成する有機化合物、フェノール性水酸基とアゾメチン基とでキレートを形成する有機化合物、カルボキシル基と窒素原子をヘテロ原子とする複素環とでキレートを形成する有機化合物、カルボキシル基とカルボニル基とでキレートを形成する有機化合物、カルボキシル基とアゾメチン基とでキレート形成する有機化合物、ヒドロキシルアミノ基とカルボニル基とでキレート形成する有機化合物、のいずれかが好ましい。

【0031】

これらの機能性キレート剤は、フェノール性水酸基を有するものであればフェノール性水酸基が、カルボキシル基を有するものであればカルボキシル基が、ヒドロキシルアミノ基を有するものであればヒドロキシル基が、それぞれ脱プロトン化し、酸素原子が金属原子と結合する。そして、複素環の窒素原子、またはアゾメチン基、またはカルボニル基が配位結合を形成することによりキレート形成する。なお、これらの機能性キレート剤は、金属原子と結合することにより着色性・発光性・半導体性を容易に発現できる上に、金属に対する結合力も強固であるため有用である。

【0032】

さらに、機能性キレート剤としてより好ましくは、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体、10-ヒドロキシベンゾ[h]-キノリンおよびその誘導体、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾールおよびその誘導体、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールおよびその誘導体、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾールおよびその誘導体、2-(2-ヒドロキシフェニル)ピリジンおよびその誘導体、3-ヒドロキシフラボンおよびその誘導体、5-ヒドロキシフラボンおよびその誘導体、サリチリデンアミンおよびその誘導体、ピコリン酸およびその誘導体、クマリン-3-カルボン酸およびその誘導体、サリチリデンアミノ酸およびその誘導体、ベンジリデンアミノ酸およびその誘導体、N-ベンゾイル-N-フェニル-ヒドロキシルアミンおよびその誘導

体、N-シンナモイル-N-フェニル-ヒドロキシルアミンおよびその誘導体、のいずれかである。

【0033】

なお、本発明の有機無機ハイブリッド材料における金属酸化物マトリックスの金属原子は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、およびインジウムからなる群より選ばれるいずれかの元素からなることが好ましい。これらの元素を用いることで、特に強い発光性を達成することができる。

【0034】

また本発明では、上述した本発明の有機無機ハイブリッド材料に対し、さらに芳香族化合物を添加してもよい。この時添加する芳香族化合物としては、本発明における機能性の観点から、有機色素または有機発光体または有機半導体であることが好ましい。

【0035】

ここで、本発明の有機無機ハイブリッド材料は、発光性・半導体性を併せ持つことができるのも特徴の一つである。したがって本発明では、本発明の有機無機ハイブリッド材料を用いたキャリア注入型のエレクトロルミネッセント素子、および前記エレクトロルミネッセント素子を用いた発光装置も含むものとする。もちろん、機能性キレート剤の量によっては本発明の有機無機ハイブリッド材料を絶縁体とすることも可能であるため、真性エレクトロルミネッセント素子を作製することもできる。また、その真性エレクトロルミネッセント素子を用いた発光装置を作製することもできる。

【0036】

なお、発光装置とは、発光素子としてエレクトロルミネッセント素子を用いた画像表示デバイスもしくは発光デバイスを指す。また、エレクトロルミネッセント素子にコネクタ、例えば異方導電性フィルム (FPC: Flexible Printed Circuit) もしくはTAB (Tape Automated Bonding) テープもしくはTCP (Tape Carrier P

ackage) が取り付けられたモジュール、TABテープやTCPの先にプリント配線板が設けられたモジュール、またはエレクトロルミネッセント素子にCOG (Chip On Glass) 方式によりIC (集積回路) が直接実装されたモジュールも全て発光装置に含むものとする。

【0037】

また、本発明の有機無機ハイブリッド材料はガラス上に容易にコーティングすることができ、機能性 (着色・発光等) コーティングがなされたガラス製品を作ることができるため、有用である。したがって本発明では、本発明の有機無機ハイブリッド材料が成膜されたガラス製品も含むものとする。

【0038】

ところで、上述した本発明の有機無機ハイブリッド材料は、ゾルーゲル法により合成することが好ましい。したがって、この時用いるゾル (塗布用組成物) を提供することも重要な発明である。したがって本発明の塗布用組成物の構成は、少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドと、上述した機能性キレート剤と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物である。金属アルコキシドの金属元素としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、およびインジウムからなる群より選ばれるいずれかの元素からなることが好ましい。

【0039】

なお、塗布用組成物として添加する機能性キレート剤の量は、本発明の有機無機ハイブリッド材料が金属酸化物マトリックスを形成しなければならないことを考慮し、金属アルコキシドに対して1当量以下であることが好ましい。

【0040】

塗布用組成物における有機溶媒としては、低級アルコール、またはテトラヒドロフラン、またはアセトニトリルを含む有機溶媒であることが好ましい。この時、低級アルコールとしてより好ましくは、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、およびtert-ブタノールからなる群より選ばれるいずれかのアルコールである。

【0041】

また、本発明の塗布用組成物は、機能性キレート剤が化学改質剤（キレート安定化剤）の役割を果たすことによってある程度安定化されているため、さらに水を添加してもよい。この時の水の添加量は、金属アルコキシドに対して2当量以上6当量以下であることが好ましい。

【0042】

また、析出が起らないように塗布用組成物をさらに安定化させるため、上述した本発明の塗布用組成物に対し、さらに化学改質剤を添加してもよい。この時、化学改質剤としては、キレート安定化剤である β -ジケトンを用いることが好ましい。なお、化学改質剤の添加量として好ましくは、金属アルコキシドに対して0.5当量以上6当量以下である。

【0043】

さらに本発明では、上述した本発明の塗布用組成物に対し、さらに芳香族化合物を添加してもよい。この時添加する芳香族化合物としては、本発明における機能性の観点から、有機色素または有機発光体または有機半導体であることが好ましい。

【0044】

ところで、以上で述べた塗布用組成物を基材に塗布し、本発明の有機無機ハイブリッド材料を成膜する製造方法も、本発明に関わるものである。したがって本発明では、本発明の塗布用組成物を基材上に湿式塗布した後、100℃以上300℃以下の温度にて常圧下または減圧下で焼成する有機無機ハイブリッド材料の製造方法も含むものとする。

【0045】

さらに、本発明の塗布用組成物が化学改質剤として β -ジケトンを含む場合、 β -ジケトンが金属にキレート配位した状態の紫外吸収スペクトルに対して重なりを持つ波長の紫外線を照射し、その後、100℃以上300℃以下の温度にて常圧下または減圧下で焼成してもよい。

【0046】

なお、上述した製造方法において、湿式塗布の手法としては、ディップコート法、またはスピンコート法、またはインクジェット法、のいずれかであることが

好ましい。

【0047】

【発明の実施の形態】

まず、本発明の基本的な概念を、図1を用いて説明する。なお図1では、金属酸化物マトリクスとしてアルミナマトリクスを、機能性キレート剤として8-キノリノールを用いた本発明の有機無機ハイブリッド材料102が、基材101上に成膜されている場合を例に説明する。他の金属酸化物マトリクスを用いる場合や、複数の金属元素を有する複合金属酸化物マトリクスを用いる場合、あるいは他の機能性キレート剤を用いる場合も、基本原理は全て同様である。

【0048】

図1に示すように、本発明の基本構成は、金属酸化物マトリクス103の金属原子に対し、機能性キレート剤104がペンダント状にキレート配位している状態である。したがって、機能性キレート剤104がキレートを形成したまま金属酸化物マトリクス103に複合化されることになり、従来にない新たな物性（金属酸化物の丈夫な骨格を持ちつつ、蛍光キレート剤による有機化合物の発光が得られる、など）を期待することができる。図1で示した例においても、蛍光キレート剤である8-キノリノールがアルミニウムに対してキレートを形成しているため、強い蛍光を発する（実施例2にて後述）。

【0049】

対比のために、アルミニウムに3つの8-キノリノールが結合した発光性の金属錯体(A1q3)を用いて、その薄膜202（蒸着膜等）を基材201上に成膜した際の概念図を図2に示す。この薄膜はA1q3分子203の集合体（分子性薄膜）であり、分子203同士は弱い分子間力により相互作用しているだけである。一方で、図1で示した本発明の有機無機ハイブリッド材料で薄膜を形成すれば、同様の発光特性を示す上に、金属酸化物マトリクスすなわち共有結合にて膜が形成されているため、耐熱性や機械強度等にも優れる。

【0050】

また、本発明の有機無機ハイブリッド材料は、単に有機化合物が金属酸化物マトリクスに分散された状態ではなく、キレート配位という強い結合で金属酸化物

マトリクスと機能性キレート剤が相互作用している。したがって、相分離のような問題も生じることはない。

【0051】

また、図1で示したような有機無機ハイブリッド材料は、金属酸化物マトリクスに機能性キレート剤という有機基が結合しているため、さらに芳香族化合物を添加して有機無機ハイブリッド材料を形成したとしても、相分離することはない。その概念を、図3を用いて説明する。

【0052】

図3では、図1と同様、金属酸化物マトリクス103の金属原子に対し、機能性キレート剤104がペンダント状にキレート配位している状態である。この状態に、さらに芳香族化合物301が添加された場合、機能性キレート剤104には π 電子が存在しているため、芳香族化合物301と機能性キレート剤104との間で、 $\pi-\pi$ スタッキング相互作用302が生じる。このため、相分離のような現象を回避することができるのである。

【0053】

次に、図1で示したような有機無機ハイブリッド材料を合成する手法として、金属アルコキシドと機能性キレート剤とを含むゾル（本発明の塗布用組成物）を調製し、ゾルーゲル法により合成する手法を例示する。そのスキームを図4および図5に示す。なお、図4および図5では、金属アルコキシドとしてアルミニウムアルコキシドを、機能性キレート剤として8-キノリノールを用いる場合を例に説明する。他の金属アルコキシドを用いる場合や、複数のアルコキシドを用いる場合、複数の金属元素を有する複合金属アルコキシドを用いる場合、あるいは他の機能性キレート剤を用いる場合も、基本原理は全て同様である。

【0054】

図4は、機能性キレート剤を化学改質剤（キレート安定化剤）として兼用する場合である。図4では、金属アルコキシド401と機能性キレート剤402を2：1の割合で適当な有機溶媒に溶解して反応させた溶液403を調製し、加水分解・重縮合を行い、焼成することにより本発明の有機無機ハイブリッド材料404を得ている。水の添加量としては、金属アルコキシドの金属が通常2価～6価

であるため、金属アルコキシドに対して 2 当量以上 6 当量以下が好ましい。ただし、加水分解は必ずしも必要ではない。

【0055】

また、図 4 の手法では、機能性キレート剤と化学改質剤（キレート安定化剤）の役割を 8-キノリノールが兼用しているため、8-キノリノールの量を減らしていった場合、安定化能力が大きく損なわれる。そこで、図 5 に示すように、他の化学改質剤をさらに添加してもよい。

【0056】

すなわち図 5 では、金属アルコキシド 501 と機能性キレート剤 502 と化学改質剤 503 を 2 : 1 : 2 の割合で適当な有機溶媒に溶解して反応させた溶液 504 を調製し、加水分解・重縮合を行い、焼成することにより本発明の有機無機ハイブリッド材料 505 を得る例を示してある。水の添加量としては、先に述べたのと同様、金属アルコキシドに対して 2 当量以上 6 当量以下が好ましい。ただし、加水分解は必ずしも必要ではない。

【0057】

なおここでは、化学改質剤 503 としてアセト酢酸エチルを用いているが、本発明ではこれに限定されるものではなく、析出が起こらないようゾルを安定化し、かつ焼成等によって最終的には脱離しやすいものであればよい。また、化学改質剤の添加量は、通常、金属アルコキシドに対し 0.5 当量以上あれば効果を及ぼすことができる。また、金属アルコキシドの金属は通常、6 価以下であるため、6 当量以内が好ましい。

【0058】

以上で述べた手法は、図 3 で示したような有機無機ハイブリッド材料を合成する際も、同様に適用することができる。すなわち、上述したゾルに対してさらに芳香族化合物を添加し、同様にゾルーゲル法により合成すればよいだけである。

【0059】

なお、上述のようにして調製されたゾルから本発明の有機無機ハイブリッド材料を得るプロセスとしては、ゾルを基材上に湿式塗布した後、100℃以上 300℃以下の温度にて常圧下または減圧下で焼成することによって、ゲル化および

焼結を行えばよい。

【0060】

また、図5で示したように、 β -ジケトン（図5ではアセト酢酸エチル）を化学改質剤として添加している場合は、ゾルを基材上に湿式塗布した後、 β -ジケトンが金属原子に配位した状態（図5であれば、アルミニウムにアセト酢酸エチルが配位した状態）の紫外吸収スペクトルに対して重なりを持つ波長の紫外線を照射し、 β -ジケトンを解離させることによりゲル化を進行させても良い。そしてその後、100℃以上300℃以下の温度にて常圧下または減圧下で焼成することにより、本発明の有機無機ハイブリッド材料を得ることができる。

【0061】

ここで、上述した湿式塗布法としては、ディップコート法、またはスピンコート法、またはインクジェット法などを用いることができるが、これらに限定されることはない。

【0062】

次に、以下では、本発明の有機無機ハイブリッド材料を作製するのに用いることができる材料を具体的に例示する。

【0063】

まず、機能性キレート剤としては、フェノール性水酸基と窒素原子をヘテロ原子とする複素環とでキレートを形成する有機化合物、フェノール性水酸基とカルボニル基とでキレートを形成する有機化合物、フェノール性水酸基とアゾメチン基とでキレートを形成する有機化合物、カルボキシル基と窒素原子をヘテロ原子とする複素環とでキレートを形成する有機化合物、カルボキシル基とカルボニル基とでキレートを形成する有機化合物、カルボキシル基とアゾメチン基とでキレート形成する有機化合物、ヒドロキシルアミノ基とカルボニル基とでキレート形成する有機化合物、のいずれかが好ましい。

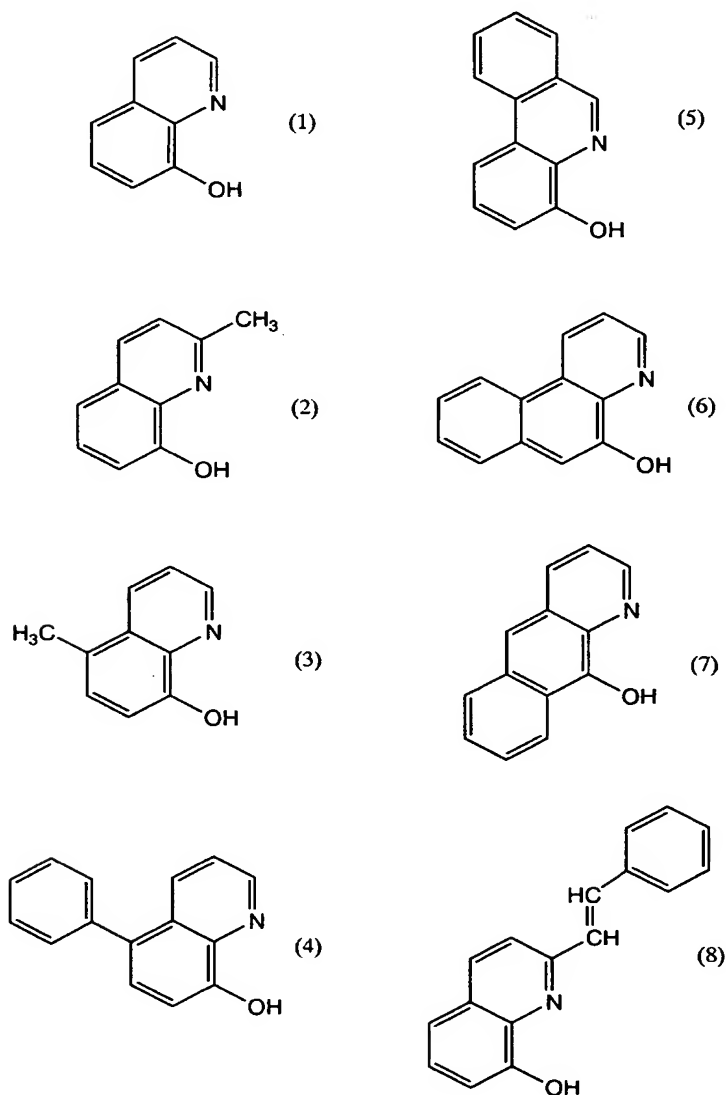
【0064】

フェノール性水酸基と窒素原子をヘテロ原子とする複素環とでキレート形成する有機化合物としては、下記構造式（1）～（8）に示す8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体が代表的である。また、他の化合物としては、10-ヒド

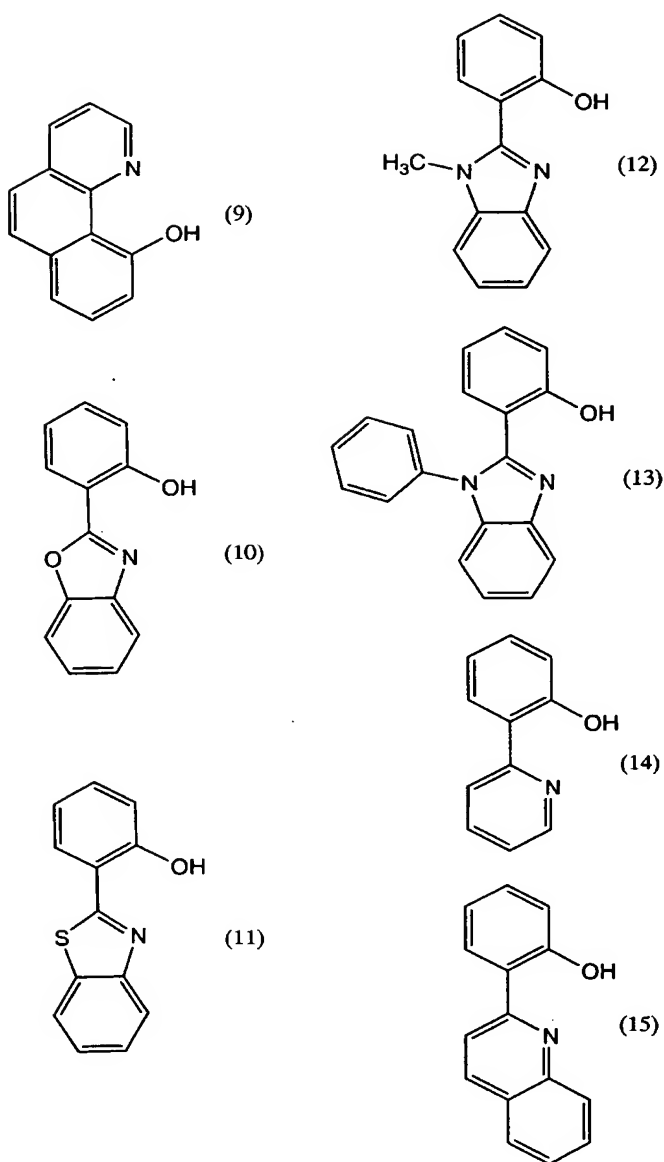
ロキシベンゾ[h]ーキノリン(下記構造式(9))、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾール(下記構造式(10))、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾール(下記構造式(11))、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾール誘導体(下記構造式(12)および(13))、2-(2-ヒドロキシフェニル)ピリジンおよびその誘導体(下記構造式(14)および(15))などが挙げられる。さらに、下記構造式(16)～(18)に示すキノキサリン系、フェナジン系、ナフチリジン系の化合物なども適用可能であるが、本発明ではこれらに限定されることはない。

【0065】

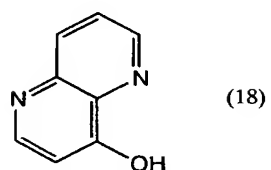
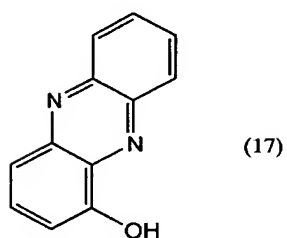
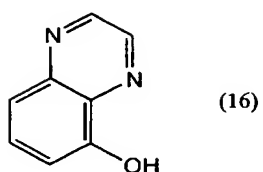
【化1】



【化 2】



【化 3】

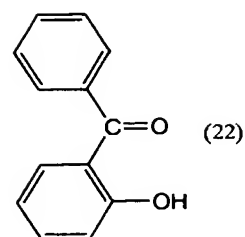
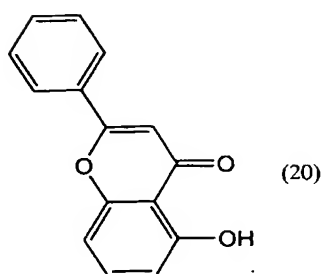
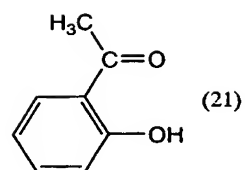
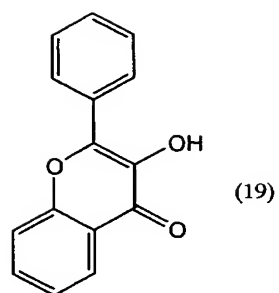


【0066】

フェノール性水酸基とカルボニル基とでキレートを形成する有機化合物としては、3-ヒドロキシフラボン（下記構造式（19））、5-ヒドロキシフラボン（下記構造式（20））などが代表的である。また、下記構造式（21）～（22）で表されるアセトフェノン系、ベンゾフェノン系の化合物なども適用可能であるが、本発明ではこれらに限定されることはない。

【0067】

【化 4】

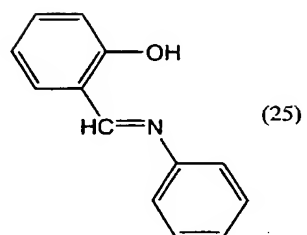
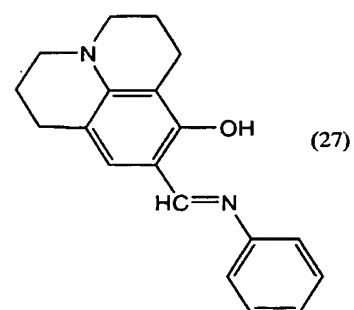
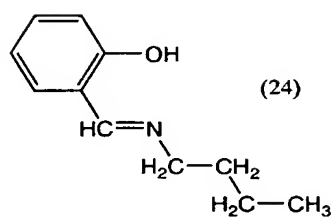
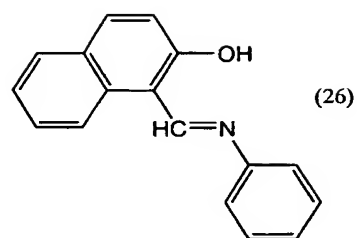
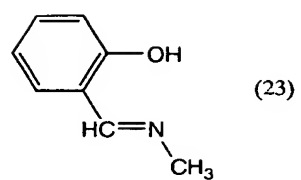


【0068】

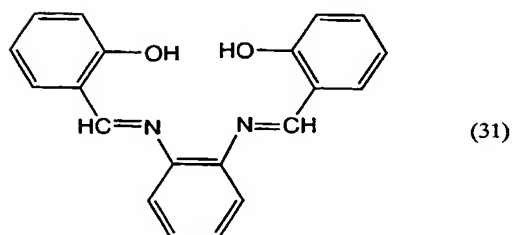
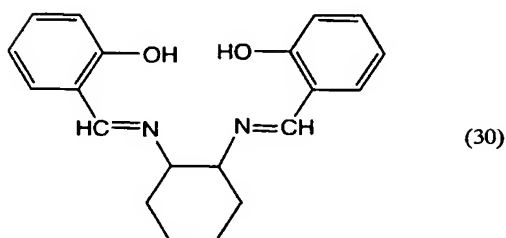
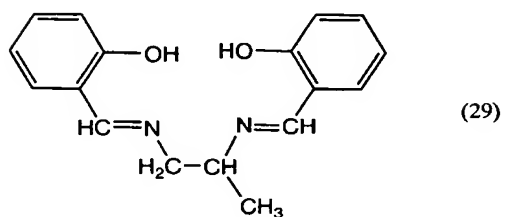
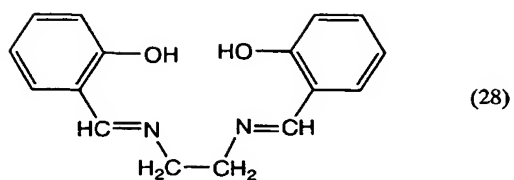
フェノール性水酸基とアゾメチン基とでキレートを形成する有機化合物としては、下記構造式(23)～(27)に示すサリチリデンアミン誘導体が代表的である。また、下記構造式(28)～(31)に示すように、サリチリデンアミンの2量体を用いることもできる。ただし、本発明ではこれらに限定されることはない。

【0069】

【化5】



【化 6】

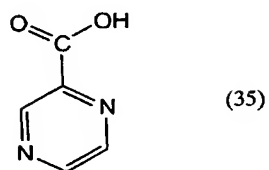
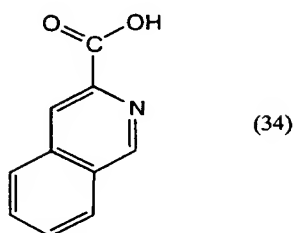
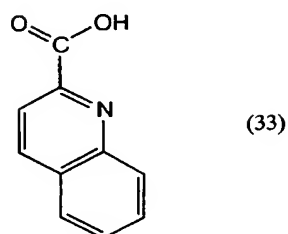
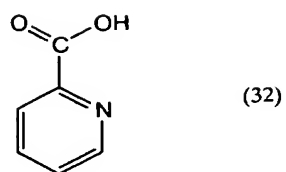


【0070】

カルボキシル基と窒素原子をヘテロ原子とする複素環とでキレートを形成する有機化合物としては、下記構造式(32)～(34)に示すピコリン酸およびその誘導体が代表的である。また、下記構造式(35)で表されるピラジン系の化合物なども適用可能であるが、本発明ではこれらに限定されることはない。なお、本発明においては、下記構造式(32)～(35)で示したように、カルボキシル基が共役している炭素原子に直接結合している構造が、発光性や半導体性の観点から好ましい。

【0071】

【化 7】

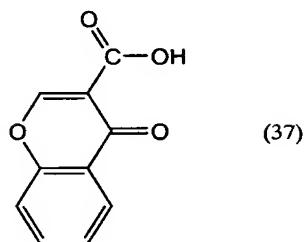
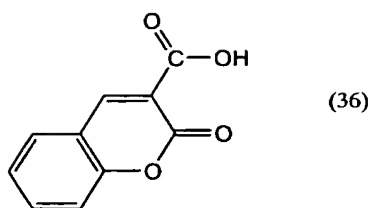


【0072】

カルボキシル基とカルボニル基とでキレートを形成する有機化合物としては、クマリン-3-カルボン酸（下記構造式（36））が代表的である。また、クロモン-3-カルボン酸（下記構造式（37））なども適用可能であるが、本発明ではこれらに限定されることはない。なお、本発明においては、下記構造式（36）～（37）で示したように、カルボキシル基が共役している炭素原子に直接結合している構造が、発光性や半導体性の観点から好ましい。

【0073】

【化 8】

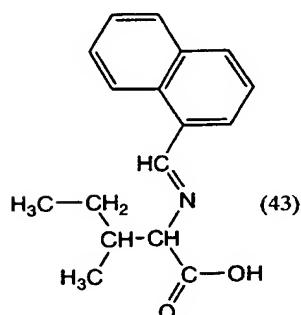
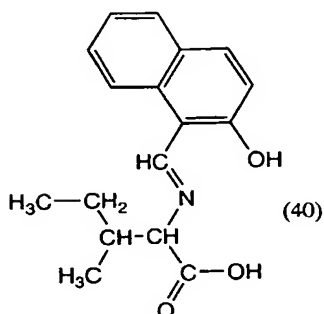
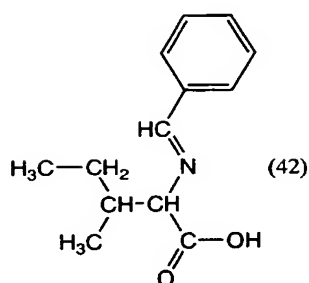
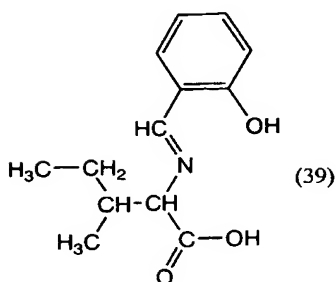
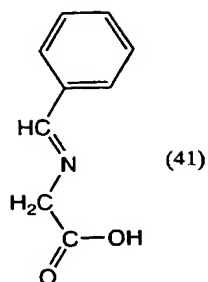
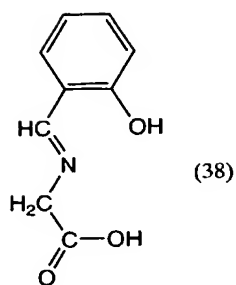


【0074】

カルボキシル基とアゾメチン基とでキレートを形成する有機化合物としては、下記構造式(38)～(40)で表されるサリチリデンアミノ酸(これらはフェノール性水酸基も金属に配位するため、上述のフェノール性水酸基とアゾメチン基とでキレートを形成する有機化合物でもある)や、下記構造式(41)～(43)で表されるベンジリデンアミノ酸が代表的である。ただし、本発明ではこれらに限定されることはない。なお、本発明においては、下記構造式(38)～(43)で示したように、アゾメチン基の炭素原子に芳香族環が結合している構造が、発光性や半導体性の観点から好ましい。

【0075】

【化 9】

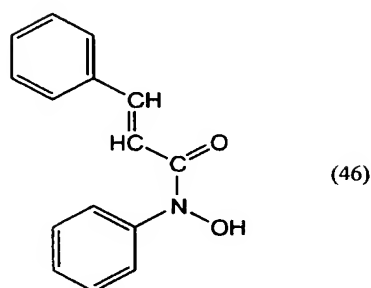
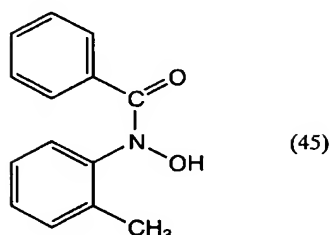
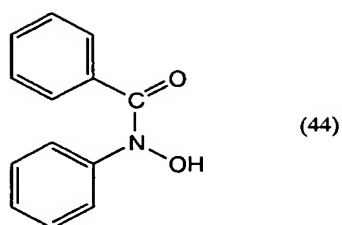


【0076】

ヒドロキシルアミノ基とカルボニル基とでキレートを形成する有機化合物としては、N-ベンゾイル-N-フェニル-ヒドロキシルアミンおよびその誘導体（下記構造式（44）および（45））、N-シンナモイル-N-フェニル-ヒドロキシルアミン（下記構造式（46））およびその誘導体などが代表的である。ただし、本発明ではこれらに限定されることはない。なお、本発明においては、下記構造式（44）～（46）で示したように、カルボニル基が共役している炭素原子に直接結合している構造か、あるいはヒドロキシルアミノ基が共役している炭素原子に直接結合している構造が、発光性や半導体性の観点から好ましい。

【0077】

【化 10】



【0078】

一方、金属酸化物マトリックスの金属元素としては、半金属を除く典型金属・遷移金属であれば種々のものが可能であるが、特に、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、インジウム等を適用することにより、発光性に関しては有効となる。一方、他の遷移金属を適用すると、発光性に関しては弱くなる場合が多いが、d-d 遷移による可視光領域の吸収が生じるため、着色性に関しては有効となる。

【0079】

また、金属酸化物マトリックスを形成するための原料としては、ゾルーゲル法を前提とすると、上述したように金属アルコキシドが好適である。その種類としては、金属のn-プロポキシド、イソプロポキシド、n-ブトキシド、sec-ブトキシド、tert-ブトキシドなどが挙げられる。なお、ゾルーゲル法は液相

反応を利用するため、これらのアルコキシドは液状であるか、あるいは有機溶媒に溶解しやすいものが好ましい。

【0080】

その有機溶媒としては、機能性キレート剤と金属アルコキシドを溶解できるものであれば何であってもよく、低級アルコール類、テトラヒドロフラン (THF)、アセトニトリル、クロロフォルム、ジクロロエタン、クロロベンゼン、アセトンなどが挙げられ、これらを単独もしくは混合して使用することができる。特に、加水分解・重縮合のための水を添加することを考慮すると、低級アルコール類、THF、アセトニトリルが水と混合しやすく好ましい。また、これらの溶媒は焼成により容易に蒸発するのも、好ましい理由の一つである。

【0081】

なお、上述した低級アルコール類としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノールなどを用いることができる。これらのアルコール類は、金属アルコキシドのアルコキシル基と同類のもの（すなわち、金属アルコキシドとして *n*-プロポキシドを用いるのであれば *n*-プロパノール）を用いることが、アルコキシル基の交換反応を防ぐという観点や、溶解性の観点から好ましい。

【0082】

また、化学改質剤としては公知のものを用いることができるが、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、ベンゾイルアセトン等に代表される β -ジケトンが好ましい。

【0083】

さらに、図3で示したように、本発明の有機無機ハイブリッド材料に対してさらに芳香族化合物を添加することが可能であるが、この時の芳香族化合物としては、有機色素や有機発光体、あるいは有機半導体を用いることができる。有機色素としては、フタロシアニン誘導体、アントラキノン誘導体、ビオラントロン、フェノールフタレイン、マラカイトグリーンなどが着色用の色素として有用である。有機発光体としては、クマリン誘導体、ローダミン類、フルオレセインなどの蛍光体の他、ビス(2-フェニルピリジナト-N, C2') (アセチルアセトナ

ト) イリジウム (略称: $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$)、ビス (2-(2'-ベンゾチエニル) ピリジナト-N, C3') (アセチルアセトナト) イリジウム (略称: $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$) などの燐光体が挙げられる。有機半導体としては、4, 4'-ビス [N-(3-メチルフェニル)-N-フェニル-アミノ]-ビフェニル (略称: TPD)、4, 4'-ビス [N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]-ビフェニル (略称: α -NPD)、4, 4', 4''-トリス (N, N-ジフェニル-アミノ)-トリフェニルアミン (略称: TDATA)、4, 4', 4''-トリス [N-(3-メチルフェニル)-N-フェニル-アミノ]-トリフェニルアミン (略称: MTDATA) などのホール輸送材料や、2-(4-ビフェニリル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール (略称: PBD)、1, 3-ビス [5-(p-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル] ベンゼン (略称: OXD-7)、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-5-(4-ビフェニリル)-1, 2, 4-トリアゾール (略称: TAZ)、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-(4-エチルフェニル)-5-(4-ビフェニリル)-1, 2, 4-トリアゾール (略称: p-EtTAZ)、バソフェナントロリン (略称: BPhen)、バソキュプロイン (略称: BCP) などの電子輸送材料が挙げられる。

【0084】

ところで、本発明の有機無機ハイブリッド材料の応用範囲としては、ガラス上に塗布することによる着色ガラスや蛍光ガラスへの応用が挙げられる。また、他に有用な応用例として、エレクトロルミネッセント素子への応用が挙げられる。以下では、そのエレクトロルミネッセント素子の実施形態について、詳細に説明する。

【0085】

[実施の形態 1]

本実施の形態 1 では、本発明の有機無機ハイブリッド材料を用いたキャリア注入型エレクトロルミネッセント素子の構成について、図 6 (a) を用いて説明する。図 6 (a) では基板を省略しているが、陽極 601、陰極 603 のいずれの

側に基板があっても良い。

【0086】

図6(a)は、本発明の有機無機ハイブリッド材料からなる発光層602を、陽極601と陰極603の間に挟んだ構造のエレクトロルミネッセント素子である。この時、マトリクスに結合した機能性キレート剤が電子輸送性を示す場合は、上述したようなホール輸送材料をさらに添加することが好ましい。また、マトリクスに結合した機能性キレート剤がホール輸送性を示す場合は、上述したような電子輸送材料をさらに添加することが好ましい。なぜならば、それらの添加物を加えることで、キャリアの注入・輸送バランスを向上させ、発光効率を向上させることができるからである。さらに、上述したような有機発光体（蛍光体や燐光体）を添加し、その発光を取り出しても良い。無論、機能性キレート剤からの発光を取り出しても良い。

【0087】

また、機能性キレート剤は半導体性を示す（キャリアを運ぶ担い手となる）一方で、金属酸化物マトリクスの多くは絶縁性を示すため、機能性キレート剤の量が少なくなると発光層602が絶縁体となってしまう。したがって本実施の形態1のように、本発明の有機無機ハイブリッド材料をキャリア注入型エレクトロルミネッセンス素子に適用する場合は、機能性キレート剤の金属原子に対する割合は0.1当量以上が好ましい。

【0088】

陽極601の材料としては、仕事関数の大きい導電性材料を用いることが好ましい。陽極側を光の取り出し方向とするのであれば、インジウムスズ酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）等の透明導電性材料を用いればよい。また、陽極側を遮光性とするのであれば、TiN、ZrN、Ti、W、Ni、Pt、Cr等の単層膜の他、窒化チタンとアルミニウムを主成分とする膜との積層、窒化チタン膜とアルミニウムを主成分とする膜と窒化チタン膜との三層構造等を用いることができる。あるいは、Ti、Al等の反射性電極の上に上述した透明導電性材料を積層する方法でもよい。

【0089】

また、陰極 603 の材料としては、仕事関数の小さい導電性材料を用いることが好ましく、具体的には、Li や Cs 等のアルカリ金属、および Mg、Ca、Sr 等のアルカリ土類金属、およびこれらを含む合金 (Mg : Ag、Al : Li など) の他、Yb や Er 等の希土類金属を用いて形成することもできる。また、LiF、CsF、CaF₂、Li₂O 等の電子注入層を用いる場合は、アルミニウム等の通常の導電性薄膜を用いることができる。また、陰極側を光の取り出し方向とする場合は、Li や Cs 等のアルカリ金属、および Mg、Ca、Sr 等のアルカリ土類金属を含む超薄膜と、透明導電膜 (ITO、IZO、ZnO 等) との積層構造を用いればよい。あるいは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属と電子輸送材料を共蒸着した電子注入層を形成し、その上に透明導電膜 (ITO、IZO、ZnO 等) を積層してもよい。

【0090】

なお、陽極 601 と発光層 602 の間には、ホール注入・輸送層を挿入してもよい。ホール注入・輸送層に用いることができる材料としては、先に述べたホール輸送材料を用いることができる。その他に、有機化合物であればポルフィリン系の化合物が有効であり、フタロシアニン (略称：H₂-Pc)、銅フタロシアニン (略称：Cu-Pc) 等を用いることができる。また、導電性高分子化合物に化学ドーピングを施した材料もあり、ポリスチレンスルホン酸 (略称：PSS) をドーピングしたポリエチレンジオキシチオフェン (略称：PEDOT) や、ポリアニリン (略称：PAni)、ポリビニルカルバゾール (略称：PVK) などを用いることもできる。また、五酸化バナジウムのような無機半導体の薄膜や、酸化アルミニウムなどの無機絶縁体の超薄膜も有効である。

【0091】

さらに、陰極 603 と発光層 602 の間には、電子注入・輸送層を挿入してもよい。電子注入・輸送層に用いることができる材料としては、上述した電子輸送材料を用いることができる。その他に、LiF、CsF などのアルカリ金属ハロゲン化物や、CaF₂ のようなアルカリ土類ハロゲン化物、Li₂O などのアルカリ金属酸化物のような絶縁体の超薄膜がよく用いられる。また、リチウムアセチルアセトネート (略称：Li(acac)) や 8-キノリノラト-リチウム (略称

：Li q) などのアルカリ金属錯体も有効である。

【0092】

なお、本発明では、発光層、ホール注入・輸送層、電子注入・輸送層を含め、陽極と陰極で挟まれた層のことを電界発光層と称する。

【0093】

このようにして得られるエレクトロルミネッセント素子は、機能性キレート剤の種類や添加する有機発光体の種類を変えることによって、様々な発光色を達成することができる。また、例えば、構造式(1)はキレート配位することによって黄緑色に、構造式(8)はキレート配位することによって赤橙色に、構造式(14)はキレート配位することによって青色に、それぞれ発光するため、これらを適当な割合で混合することによって、白色発光をも容易に達成することができる。

【0094】

[実施の形態2]

本実施の形態2では、本発明の有機無機ハイブリッド材料を用いた真性エレクトロルミネッセント素子の構成について、図6(b)を用いて説明する。図6(b)では基板を省略しているが、第1電極611、第2電極613のいずれの側に基板があっても良い。

【0095】

図6(b)は、本発明の有機無機ハイブリッド材料からなる発光層612を、第1電極611と第2電極613の間に挟んだ構造のエレクトロルミネッセント素子である。発光層612には、上述したような有機発光体(蛍光体や燐光体)を添加し、その発光を取り出しても良い。無論、機能性キレート剤からの発光を取り出しても良い。

【0096】

図6(a)との違いは、電流が流れないよう発光層612を絶縁体とし、さらに交流バイアスを印加する手段614を用いて駆動することによって、衝突励起による発光(すなわち真性エレクトロルミネッセンス)を導出する点である。この時、発光層612を絶縁体とするために、実施の形態1とは逆に、機能性キレ

ート剤の金属原子に対する割合は0.1当量以下が好ましい。

【0097】

また、第1電極611と発光層612との間、あるいは第2電極613と発光層612との間に、誘電率の高い誘電体（チタン酸バリウムなど）の層が形成されていてもよい。

【0098】

【実施例】

〔実施例1〕（ゾルの調製）

本実施例では、金属アルコキシドとしてアルミニウム-sec-ブトキシドを、金属原子に対してキレートを形成することにより着色性または発光性または半導体性を示す有機化合物として8-キノリノールを、有機溶媒としてイソプロパノールを、化学改質剤としてアセト酢酸エチルを用いた本発明の塗布用組成物（ゾル）の調製法を具体的に例示する。

【0099】

まず、相対湿度を5%以下に保ったグローブボックス内において、0.493g（2mmol）のアルミニウム-sec-ブトキシド（東京化成工業社製）を2.404g（40mmol）の脱水イソプロパノール（関東化学社製）に分散した。次に、攪拌しながら0.390g（3mmol）のアセト酢酸エチル（キシダ化学社製）を滴下することにより、化学改質された金属アルコキシド溶液を調製した。

【0100】

これとは別に、同グローブボックス内にて、0.145g（1mmol）の8-キノリノール（東京化成工業社製）を6.010g（100mmol）の脱水イソプロパノールに溶解し、さらに0.090ml（約5mmol）の純水を加えることで、8-キノリノール溶液を調製した。

【0101】

そして、得られた8-キノリノール溶液を、上述した金属アルコキシド溶液に攪拌しながら滴下した。滴下と同時に、溶液は無色透明から黄色へと変化した。さらに滴下後1時間攪拌することで、本発明の塗布用組成物（ゾル）を得た。通

常の金属錯体の合成で見られるような析出は、全く見られなかった。なお、この時作製したゾルの組成物の比率は、アルミニウム-sec-ブトキシド：8-キノリノール：アセト酢酸エチル：水：イソプロパノール＝2：1：3：5：140 [単位；mmol] となっている。

【0102】

このようにして得られた本発明のゾルに関し、液膜法によりIR吸収スペクトルを測定した。測定装置は、赤外分光光度計（サーモニコレー社製）を用いた。結果を図10に示す。図10では、その多くのピークは溶媒であるイソプロパノールに帰属されるものであるが、エノール型のC-O伸縮振動である 1610 cm^{-1} 付近およびキレート環形成による6員環のC=C伸縮振動である 1530 cm^{-1} 付近にピークが観測されており、かつ、ケト型のC=O伸縮振動である 1730 cm^{-1} がごくわずかしき観測されていない。したがって、アセト酢酸エチルのほとんどはキレート環を形成している（化学改質の役割を果たしている）ことを示唆している。また、上述の通り、8-キノリノール溶液を滴下すると同時に黄色に着色しているので、8-キノリノールも明らかにキレート環を形成している。以上のことから、本実施例のゾルにおいては、アセト酢酸エチル、8-キノリノール共に、アルミニウムにキレート配位していることがわかった。

【0103】

〔実施例2〕

本実施例では、アルミナマトリクスに8-キノリノールがキレート配位した本発明の有機無機ハイブリッド材料の合成法を具体的に例示する。

【0104】

まず、実施例1で得られたゾルを $0.45\text{ }\mu\text{m}$ のフィルターに通しながら石英基板上に滴下し、 $800\text{ rpm} \cdot 30\text{ 秒}$ の条件でスピコートした。スピコート後、下記表1に示す4通りの条件にて乾燥・焼成し、①～④の計4種類のサンプルを得た。なお、焼成はガス置換炉内において窒素雰囲気下で行った。

【0105】

【表 1】

サンプルNo.	乾燥・焼成条件
①	室温で大気下に放置して乾燥
②	80℃で1h焼成
③	②の条件で焼成後、さらに150℃で1h焼成
④	③の条件で焼成後、さらに200℃で1h焼成

【0106】

紫外・可視分光光度計（日本分光社製）を用い、①～④の各サンプルのUV-Vis吸収スペクトルを測定した。結果を図11に示す。図11に示す通り、②と③を比較すると、②における260～270nmのブロードなスペクトルが、③では260nmのシャープなスペクトルに変化している。8-キノリノールが金属とキレート環を形成すると、370～380nmおよび260nm付近の二箇所吸収が観測される。一方、アセト酢酸エチルが金属とキレート環を形成すると、270nm付近に吸収が観測される（比較例1にて後述）。したがって、80℃以下においては、8-キノリノールおよびアセト酢酸エチルの両方が配位しており、260nmと270nmの吸収が重なってブロードな吸収が現れていると考えられる。また、150℃で焼成すると、アセト酢酸エチルのキレート配位はほとんどが外れる一方で、8-キノリノールのキレート配位は残っているため、260nm付近のシャープなピークが残ったと考えられる（実際、370～380nmの吸収も消失しておらず、サンプルの色も黄色を呈していることから、キレート配位した状態の8-キノリノールは残っていることが示唆される）。

【0107】

ゾルーゲル法では、焼成によりアセト酢酸エチルのような化学改質剤が脱離し、金属酸化物マトリクス（金属-酸素-金属の結合）が形成されることが知られている。したがって、図11から、③および④のサンプル（すなわち150℃～200℃の焼成条件）においては、アルミナマトリクスが形成され、かつ機能性キレート剤である8-キノリノールがアルミニウムに配位した状態であると言える。以上のことから、本発明の有機無機ハイブリッド材料が合成されたことがわかった。

【0108】

なお、③および④は、可視光領域にかかるブロードな吸収（ピークトップは370～380 nmである）により黄色に着色しており、本発明を実施することで、着色性の有機無機ハイブリッド材料が合成できることがわかる。

【0109】

また、③および④のフォトルミネッセンスを測定した結果を図12に示す。励起光は365 nmとした。図12に示す通り、いずれのサンプルも530 nm付近にピークを有する黄緑色発光を呈した。したがって、本発明を実施することで、発光性の有機無機ハイブリッド材料も合成できることがわかる。

【0110】

[比較例1]

本比較例では、実施例1のゾルから8-キノリノールを除いた状態の従来のゾル（すなわち、金属アルコキシドとしてアルミニウム-sec-ブトキシドを、化学改質剤としてアセト酢酸エチルを、有機溶媒としてイソプロパノールを用いたゾル）を調製し、塗布・焼成を行った。

【0111】

まず、実施例1と同様の手法で、アルミニウム-sec-ブトキシド：アセト酢酸エチル：水：イソプロパノール＝2：3：5：140 [単位；mmol] のゾルを調製した。次いで、実施例2と同様に石英基板上にスピンコートし、上述した表1の条件（①～④）で乾燥・焼成した計4種類のサンプルを得た。

【0112】

本比較例における①～④の各サンプルのUV-Vis吸収スペクトルを測定した結果を、図13に示す。図13に示す通り、アセト酢酸エチルが金属とキレート環を形成することにより生じる270 nm付近の吸収は、焼成温度の上昇に伴い大きく減少していく。すなわち、焼成温度の上昇に伴ってアセト酢酸エチルが脱離し、150～200℃ではほぼ完全に除去され、ただの非晶質アルミナ薄膜になっていることが示唆される。したがって、有機無機ハイブリッド材料を形成することはできなかった。

【0113】

また、①や②の状態（すなわち、80℃以下の焼成温度）においてはアセト酢

酸エチルのキレート環は残存しているが、着色性・発光性等の機能は全く観測されなかった。

【0114】

[実施例3]

本実施例では、本発明の有機無機ハイブリッド材料を、キャリア注入型エレクトロルミネッセント素子に応用する例を具体的に例示する。素子構造としては、図6(a)で示した構造に、ホール注入・輸送層を挿入した構造を用いる。

【0115】

まず、絶縁表面を有するガラス基板上に陽極が形成される。材料として透明導電膜であるITOを用い、スパッタリング法により110nmの膜厚で形成する。陽極の形状は、2mm×2mmの大きさとする。

【0116】

次に、陽極上に、PEDOTとPSSが混合された水溶液をスピコートし、150℃にてベークすることによって、約30nmのホール注入・輸送層を得る。さらに、実施例1で述べたゾルをホール注入・輸送層の上にスピコートし、80℃で1時間、150℃で2時間ベークすることにより、発光層を形成する。このようにして形成されたホール注入・輸送層と発光層が、電界発光層として機能する。

【0117】

最後に、陰極503を形成する。なお、本実施例では、アルミニウム・リチウム合金(Al:Li)を抵抗加熱による真空蒸着法により、100nm形成する。

【0118】

以上により、本発明のキャリア注入型エレクトロルミネッセント素子が形成される。なお、本実施例3では、基板上に陽極を形成する場合について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、基板上に陰極を形成することもできる。ただし、この場合(すなわち陽極と陰極とを入れ替えた場合)には、電界発光層の積層順が本実施例で示した場合と逆になる。

【0119】

さらに、本実施例では、陽極は透明電極であり、陽極側から電界発光層で生じた光を出射させる構成としているが、本発明はこれに限定されることはなく、透過率を確保するために適した材料を選択することにより陰極側から光を出射させる構成とすることもできる。

【0120】

[実施例4]

本実施例では、本発明の有機無機ハイブリッド材料を表面に塗布したガラス製品について、具体的に例示する。

【0121】

まず、実施例1で示したゾルを調製し、透明なガラス瓶を浸漬（ディップコート）することにより表面を塗装する。次に、このガラス瓶を80℃で1時間、150℃で2時間バークすることにより、黄色の着色ガラス瓶が得られる。また、黄緑色蛍光性のガラス瓶が得られる。

【0122】

鉄等の不純物を添加することにより着色させる従来の着色ガラス瓶は、リサイクルが困難であるという問題を抱えているが、本実施例4で得られたようなガラス瓶は、ガラスの熔融温度以上に加熱するなどの手法によって表層の有機無機ハイブリッド材料から単離することができるため、容易にリサイクルすることができる。

【0123】

[実施例5]

本実施例では、画素部に本発明のキャリア注入型エレクトロルミネッセント素子を有する発光装置について、図7を用いて説明する。なお、図7（A）は、発光装置を示す上面図、図7（B）は図7（A）をA-A'で切断した断面図である。点線で示された701はソース側駆動回路、702は画素部、703はゲート側駆動回路である。また、704は封止基板、705はシール剤であり、シール剤705で囲まれた内側の領域706は、不活性ガスが充填された空間になっている。樹脂等の固体が充填されていてもよい。

【0124】

なお、707はソース側駆動回路701及びゲート側駆動回路703に入力される信号を伝送するための接続配線であり、外部入力端子となるFPC（フレキシブルプリントサーキット）708からビデオ信号、クロック信号、スタート信号、リセット信号等を受け取る。なお、ここではFPCしか図示されていないが、このFPCにはプリント配線基盤（PWB）が取り付けられていてもよい。本明細書における発光装置には、発光装置本体だけでなく、それにFPCもしくはPWBが取り付けられた状態をも含むものとする。

【0125】

次に、断面構造について図7（B）を用いて説明する。基板710上には駆動回路部及び画素部が形成されているが、ここでは、駆動回路部であるソース側駆動回路701と、画素部702が示されている。

【0126】

なお、ソース側駆動回路701はnチャネル型TFT723とpチャネル型TFT724とを組み合わせたCMOS回路が形成される。また、駆動回路を形成するTFTは、公知のCMOS回路、PMOS回路もしくはNMOS回路で形成しても良い。また、本実施の形態では、基板上に駆動回路を形成したドライバー一体型を示すが、必ずしもその必要はなく、基板上ではなく外部に形成することもできる。

【0127】

また、画素部702はスイッチング用TFT711と、電流制御用TFT712とそのドレインに電氣的に接続された第1の電極713とを含む複数の画素により形成される。なお、第1の電極713の端部を覆って絶縁物714が形成されている。ここでは、ポジ型の感光性アクリル樹脂膜を用いることにより形成する。

【0128】

また、カバレッジを良好なものとするため、絶縁物714の上端部または下端部に曲率を有する曲面が形成されるようにする。例えば、絶縁物714の材料としてポジ型の感光性アクリルを用いた場合、絶縁物714の上端部のみに曲率半径（ $0.2\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ ）を有する曲面を持たせることが好ましい。また、絶縁

物 714 として、感光性の光によってエッチャントに不溶解性となるネガ型、或いは光によってエッチャントに溶解性となるポジ型のいずれも使用することができる。

【0129】

第1の電極 713 上には、電界発光層 715、および第2の電極 716 がそれぞれ形成されている。ここで、陽極として機能する第1の電極 713 に用いる材料としては、仕事関数の大きい材料を用いることが望ましい。例えば、ITO（インジウムスズ酸化物）膜、インジウム亜鉛酸化物（IZO）膜、窒化チタン膜、クロム膜、タンゲステン膜、Zn膜、Pt膜などの単層膜の他、窒化チタンとアルミニウムを主成分とする膜との積層、窒化チタン膜とアルミニウムを主成分とする膜と窒化チタン膜との3層構造等を用いることができる。なお、積層構造とすると、配線としての抵抗も低く、良好なオーミックコンタクトがとれ、さらに陽極として機能させることができる。

【0130】

また、電界発光層 715 は、本発明の有機無機ハイブリッド材料をその一部または全体に用いることができる。具体的には、実施例3で述べたような構造を適用すればよい。

【0131】

さらに、電界発光層 715 上に形成される第2の電極（陰極） 716 に用いる材料としては、仕事関数の小さい材料（Al、Ag、Li、Ca、またはこれらの合金MgAg、MgIn、AlLi、CaF₂、またはCaN）を用いればよい。なお、電界発光層 715 で生じた光が第2の電極 716 を透過させる場合には、第2の電極（陰極） 716 として、膜厚を薄くした金属薄膜と、透明導電膜（ITO（酸化インジウム酸化スズ合金）、酸化インジウム酸化亜鉛合金（In₂O₃-ZnO）、酸化亜鉛（ZnO）等）との積層を用いるのが良い。

【0132】

さらにシール剤 705 で封止基板 704 を基板 710 と貼り合わせることで、基板 710、封止基板 704、およびシール剤 705 で囲まれた領域 706 にエレクトロルミネッセント素子 717 が備えられた構造になっている。なお、

領域 7 0 6 には、不活性気体（窒素やアルゴン等）が充填される場合の他、シール剤 7 0 5 が充填される構成も含むものとする。

【0 1 3 3】

なお、シール剤 7 0 5 にはエポキシ系樹脂を用いるのが好ましい。また、これらの材料はできるだけ水分や酸素を透過しない材料であることが望ましい。また、封止基板 7 0 4 に用いる材料としてガラス基板や石英基板の他、FRP（Fiberglass-Reinforced Plastics）、PVF（ポリビニルフロライド）、マイラー、ポリエステルまたはアクリル等からなるプラスチック基板を用いることができる。

【0 1 3 4】

以上のようにして、本発明のキャリア注入型エレクトロルミネッセント素子を有する発光装置を得ることができる。

【0 1 3 5】

〔実施例 6〕

本実施例では、図 7 で示した発光装置において、封止基板 7 0 4 側から光を取り出す上面出射型構造の発光装置を具体的に例示する。その概略図（断面図）を図 8（A）に示す。なお、図 8（A）では図 7 の符号を引用する。

【0 1 3 6】

図 8（A）においては、第 1 の電極 7 1 3 を遮光性の陽極、第 2 の電極 7 1 6 を透光性の陰極とすることで、上面出射構造を形成する。したがって、第 1 の電極 7 1 3 としては、窒化チタン膜、クロム膜、タングステン膜、Zn 膜、Pt 膜などの単層膜の他、窒化チタンとアルミニウムを主成分とする膜との積層、窒化チタン膜とアルミニウムを主成分とする膜と窒化チタン膜との 3 層構造等を用いることができる。また、第 2 の電極 7 1 6 としては、膜厚を薄くした金属薄膜と、透明導電膜（ITO、IZO、ZnO 等）との積層構造を用いればよい。ここでは、第 1 の電極 7 1 3 として窒化チタン膜を、第 2 の電極 7 1 6 として Mg：Ag 合金薄膜と ITO との積層構造を適用する。

【0 1 3 7】

また、本実施例の発光装置では、本発明の有機無機ハイブリッド材料を用いた

白色発光のエレクトロルミネッセント素子 717（例えば、実施の形態 1 で述べたような白色発光の有機無機ハイブリッド材料を含む構成）を用いてフルカラー化させるため、着色層 811 と遮光層（BM）812 からなるカラーフィルター（簡略化のため、ここではオーバーコート層は図示しない）を設けている。

【0138】

また、エレクトロルミネッセント素子 717 を封止するために、透明保護層 801 を形成する。この透明保護層 801 としては、スパッタ法（DC 方式や RF 方式）や PCVD 法により得られる窒化珪素または窒化酸化珪素を主成分とする絶縁膜、炭素を主成分とする薄膜（ダイヤモンドライクカーボン：DLC 膜、窒化炭素：CN 膜など）、またはこれらの積層を用いることが好ましい。シリコンターゲットを用い、窒素とアルゴンを含む雰囲気中で形成すれば、水分やアルカリ金属などの不純物に対してブロッキング効果の高い窒化珪素膜が得られる。また、窒化シリコンターゲットを用いてもよい。また、透明保護層は、リモートプラズマを用いた成膜装置を用いて形成してもよい。また、透明保護層に発光を通過させるため、透明保護層の膜厚は、可能な限り薄くすることが好ましい。

【0139】

なおここでは、エレクトロルミネッセント素子 717 をさらに封止するために、シール剤 705 のみならず、第 2 シール剤 802 により図 7 における領域 706 を充填し、封止基板 704 と貼り合わせる。この封止作業は、不活性気体雰囲気下で行えばよい。第 2 シール剤 705 に関しても、シール剤 705 と同様、エポキシ系樹脂を用いるのが好ましい。

【0140】

[実施例 7]

本実施例では、図 7 で示した発光装置において、基板 710 側と封止基板 704 側の両方から光を取り出す両面出射型構造の発光装置を具体的に例示する。その概略図（断面図）を図 8（B）に示す。なお、図 8（B）では図 7 の符号を引用する。

【0141】

図 8（B）においては、基本的な構成は図 8（A）と同様であるが、図 8（A）

）と異なる点は、第1の電極713としてITO膜やIZO膜等の透明導電膜を用いる点である。ここでは、ITO膜を用いることで、両面出射型構造の発光装置が実現できる。

【0142】

なお、図8（B）においては、基板710側にはカラーフィルターを設けていないが、カラーフィルターを設けて両面共にフルカラー化しても良い。この場合、基板710側に形成するカラーフィルターは、従来の液晶表示装置等で用いられている手法と同様に設ければよい。

【0143】

〔実施例8〕

本実施例では、本発明のエレクトロルミネッセント素子を有する発光装置を用いて完成させた様々な電気器具について説明する。

【0144】

本発明のエレクトロルミネッセント素子を有する発光装置を用いて作製された電気器具として、ビデオカメラ、デジタルカメラ、ゴーグル型ディスプレイ（ヘッドマウントディスプレイ）、ナビゲーションシステム、音響再生装置（カーオーディオ、オーディオコンポ等）、ノート型パーソナルコンピュータ、ゲーム機器、携帯情報端末（モバイルコンピュータ、携帯電話、携帯型ゲーム機または電子書籍等）、記録媒体を備えた画像再生装置（具体的にはデジタルビデオディスク（DVD）等の記録媒体を再生し、その画像を表示しうる表示装置を備えた装置）などが挙げられる。これらの電気器具の具体例を図8に示す。

【0145】

図9（A）は表示装置であり、筐体9101、支持台9102、表示部9103、スピーカー部9104、ビデオ入力端子9105等を含む。本発明のエレクトロルミネッセント素子を有する発光装置をその表示部9103に用いることにより作製される。なお、表示装置は、パソコン用、TV放送受信用、広告表示用などの全ての情報表示用装置が含まれる。

【0146】

図9（B）はノート型パーソナルコンピュータであり、本体9201、筐体9

2 0 2、表示部 9 2 0 3、キーボード 9 2 0 4、外部接続ポート 9 2 0 5、ポインティングマウス 9 2 0 6 等を含む。本発明のエレクトロルミネッセント素子を有する発光装置をその表示部 9 2 0 3 に用いることにより作製される。

【0 1 4 7】

図 9 (C) はモバイルコンピュータであり、本体 9 3 0 1、表示部 9 3 0 2、スイッチ 9 3 0 3、操作キー 9 3 0 4、赤外線ポート 9 3 0 5 等を含む。本発明のエレクトロルミネッセント素子を有する発光装置をその表示部 9 3 0 2 に用いることにより作製される。

【0 1 4 8】

図 9 (D) は記録媒体を備えた携帯型の画像再生装置（具体的には DVD 再生装置）であり、本体 9 4 0 1、筐体 9 4 0 2、表示部 A 9 4 0 3、表示部 B 9 4 0 4、記録媒体（DVD 等）読み込み部 9 4 0 5、操作キー 9 4 0 6、スピーカ部 9 4 0 7 等を含む。表示部 A 9 4 0 3 は主として画像情報を表示し、表示部 B 9 4 0 4 は主として文字情報を表示するが、本発明のエレクトロルミネッセント素子を有する発光装置をこれら表示部 A 9 4 0 3、B 9 4 0 4 に用いることにより作製される。なお、記録媒体を備えた画像再生装置には家庭用ゲーム機器なども含まれる。

【0 1 4 9】

図 9 (E) はゴーグル型ディスプレイ（ヘッドマウントディスプレイ）であり、本体 9 5 0 1、表示部 9 5 0 2、アーム部 9 5 0 3 を含む。本発明のエレクトロルミネッセント素子を有する発光装置をその表示部 9 5 0 2 に用いることにより作製される。

【0 1 5 0】

図 9 (F) はビデオカメラであり、本体 9 6 0 1、表示部 9 6 0 2、筐体 9 6 0 3、外部接続ポート 9 6 0 4、リモコン受信部 9 6 0 5、受像部 9 6 0 6、バッテリー 9 6 0 7、音声入力部 9 6 0 8、操作キー 9 6 0 9、接眼部 9 6 1 0 等を含む。本発明のエレクトロルミネッセント素子を有する発光装置をその表示部 9 6 0 2 に用いることにより作製される。

【0 1 5 1】

ここで、図 9 (G) は携帯電話であり、本体 9 7 0 1、筐体 9 7 0 2、表示部 9 7 0 3、音声入力部 9 7 0 4、音声出力部 9 7 0 5、操作キー 9 7 0 6、外部接続ポート 9 7 0 7、アンテナ 9 7 0 8 等を含む。本発明のエレクトロルミネッセント素子を有する発光装置をその表示部 9 7 0 3 に用いることにより作製される。なお、表示部 9 7 0 3 は黒色の背景に白色の文字を表示することで携帯電話の消費電力を抑えることができる。

【0 1 5 2】

図 1 0 a は両面発光型ノート P C であり、キーボード部 1 0 0 1、ディスプレイ部 1 0 0 2 等を含む。このノート P C の特徴は、図 1 0 b に示すように、表面への発光 1 0 0 3 と裏面への発光 1 0 0 4 の両方を可能にした点にある。これは、例えば図 8 (B) で示したような本発明の両面出射型構造の発光装置を、ディスプレイ部 1 0 0 2 に適用することで達成される。このような構成とすることで、図 1 0 c に示すように、ディスプレイ部 1 0 0 2 を閉じた状態でも、裏面への発光を利用して画像等を見ることができる。

【0 1 5 3】

以上の様に、本発明のエレクトロルミネッセント素子を有する発光装置の適用範囲は極めて広く、この発光装置をあらゆる分野の電気器具に適用することが可能である。

【0 1 5 4】

【発明の効果】

本発明を実施することで、金属酸化物マトリクスに直接結合した有機基を有する有機無機ハイブリッド材料を提供することができる。特に、金属酸化物マトリクスに直接結合した有機基が、着色性または発光性または半導体性を発現する機能性の有機無機ハイブリッド材料を提供することができる。

【0 1 5 5】

また、本発明を実施することで、本発明の有機無機ハイブリッド材料を合成するための原料（塗布用組成物）を提供することができる。さらに、その塗布用組成物を用いて本発明の有機無機ハイブリッド材料を製造する手法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の有機無機ハイブリッド材料を用いた薄膜の概念図。

【図 2】 従来の分子性薄膜の概念図。

【図 3】 芳香族化合物が添加された本発明の有機無機ハイブリッド材料の概念図

。

【図 4】 本発明の塗布用組成物を用いた有機無機ハイブリッド材料の作製法を示す図。

【図 5】 本発明の塗布用組成物を用いた有機無機ハイブリッド材料の作製法を示す図。

【図 6】 本発明のエレクトロルミネッセント素子の構造を示す図。

【図 7】 本発明の発光装置の概略図。

【図 8】 本発明の発光装置の概略図。

【図 9】 本発明の発光装置を用いた電気器具の例を示す図。

【図 10】 本発明の発光装置を用いた電気器具の例を示す図。

【図 11】 実施例 1 で調製した塗布用組成物の I R 吸収スペクトルを示す図。

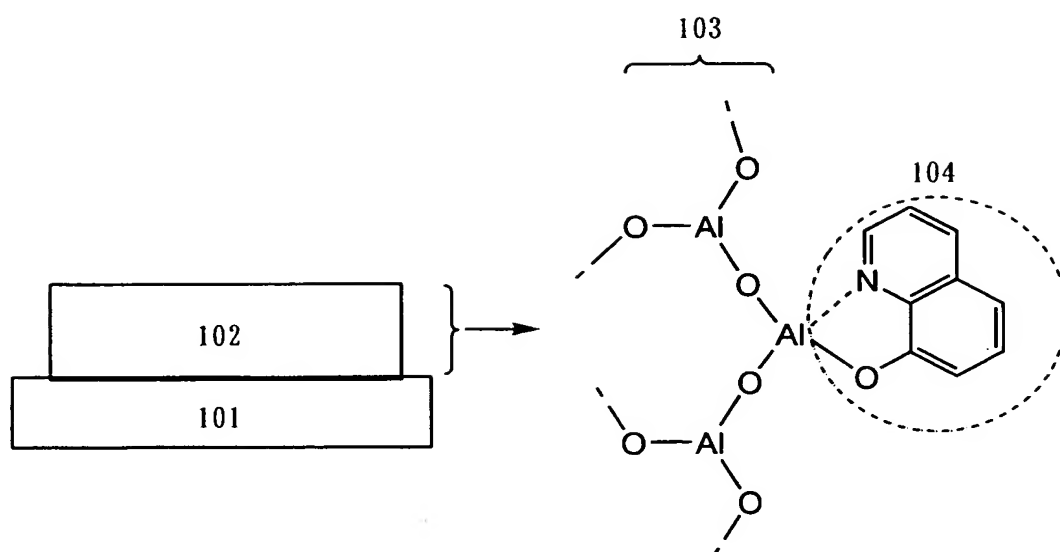
【図 12】 実施例 2 で合成した有機無機ハイブリッド材料の U V - V i s 吸収スペクトルを示す図。

【図 13】 実施例 2 で合成した有機無機ハイブリッド材料の P L スペクトルを示す図。

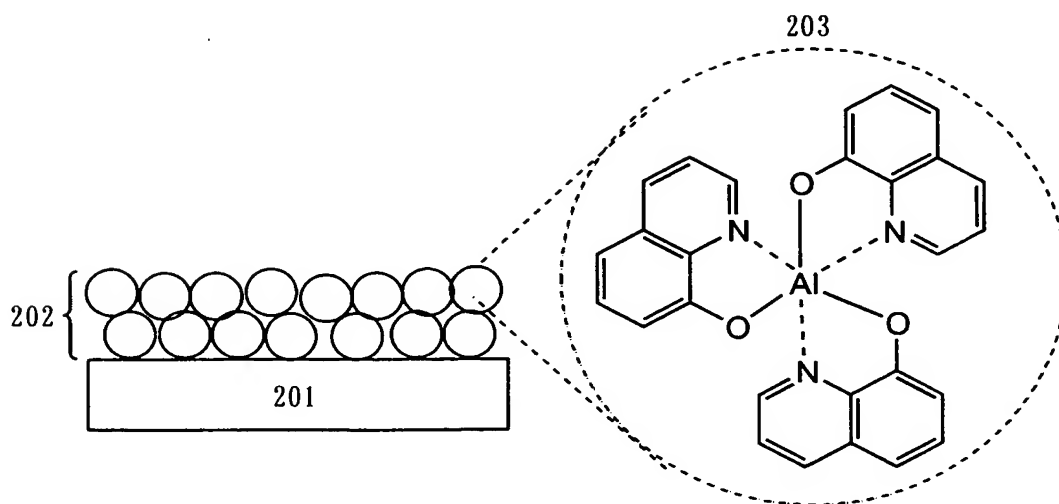
【図 14】 比較例 1 で合成した従来の金属酸化物薄膜の U V - V i s 吸収スペクトルを示す図。

【書類名】 図面

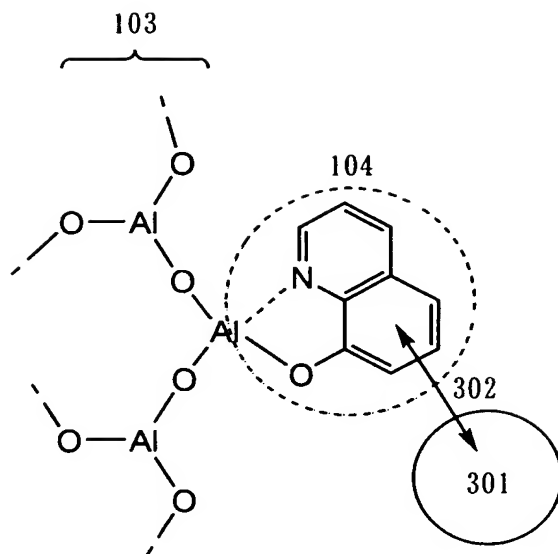
【図 1】



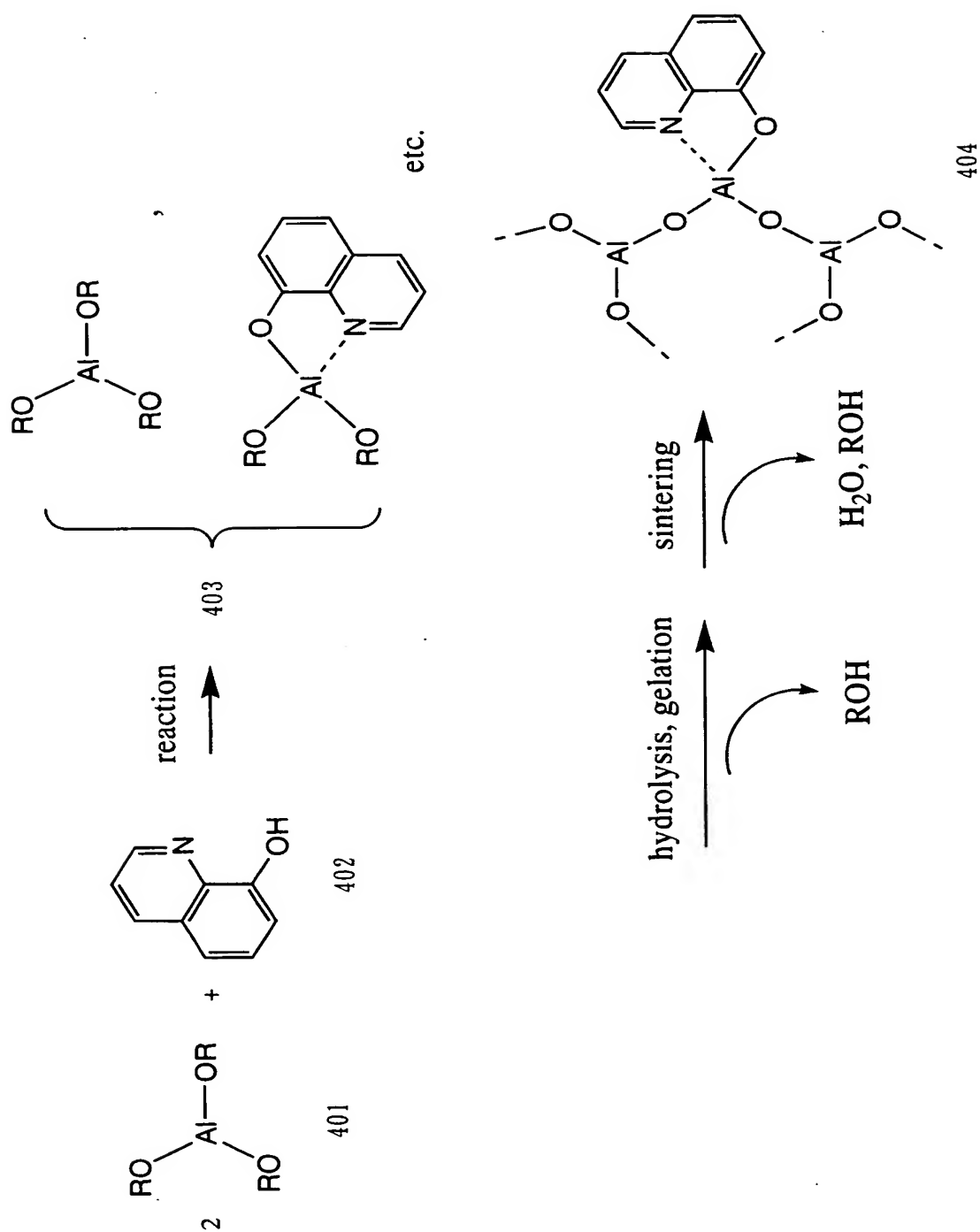
【図 2】



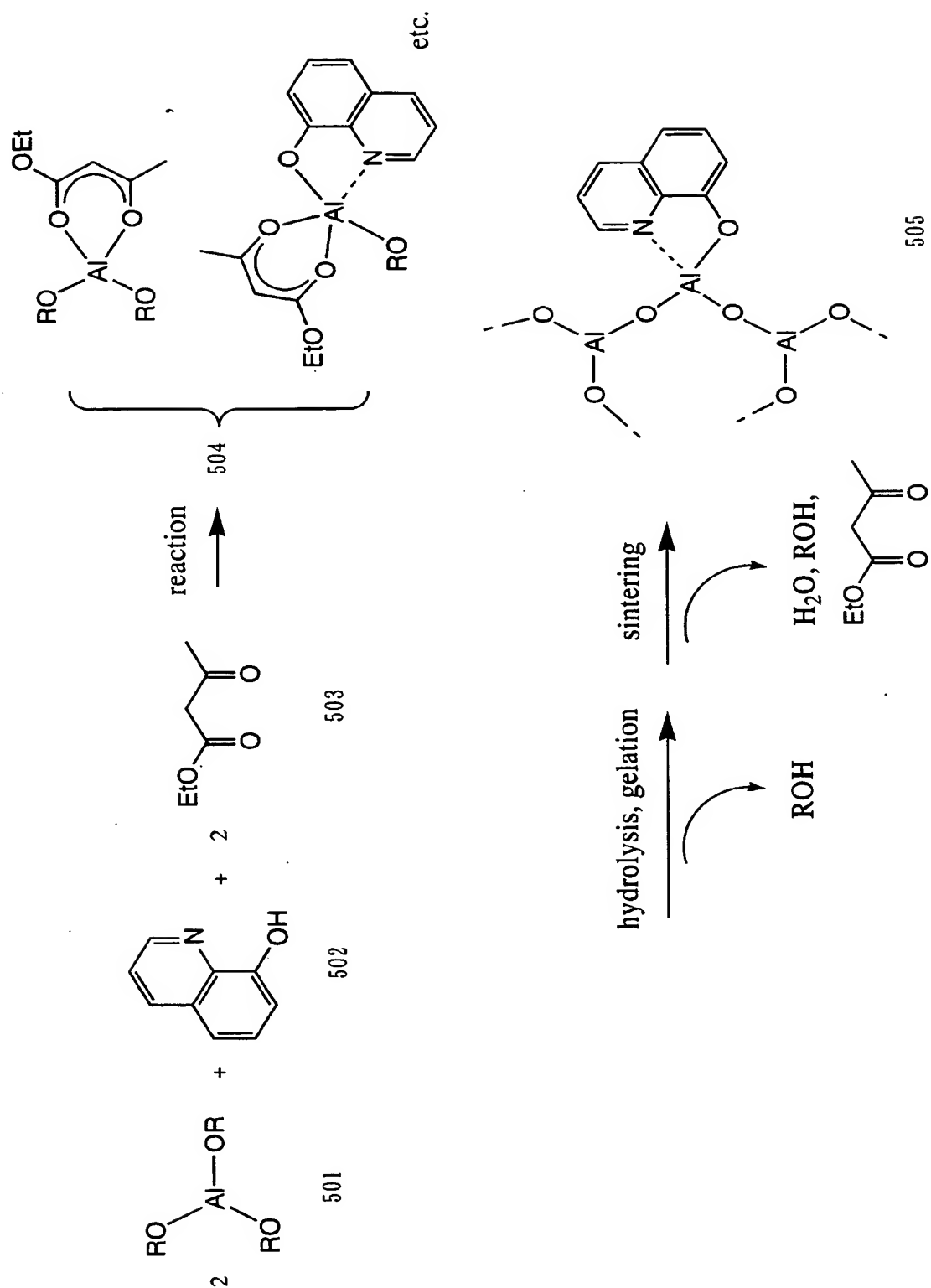
【図 3】



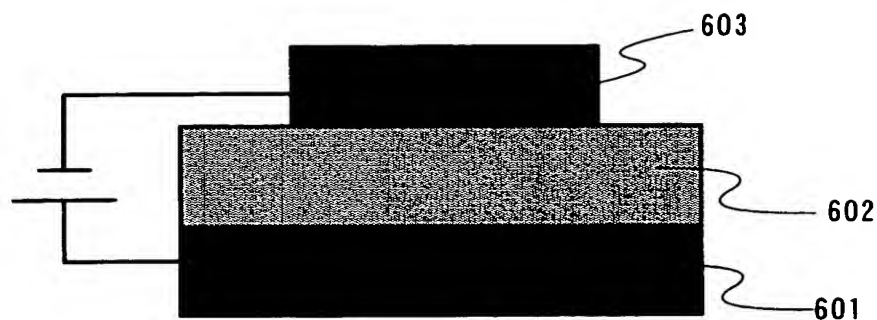
【図 4】



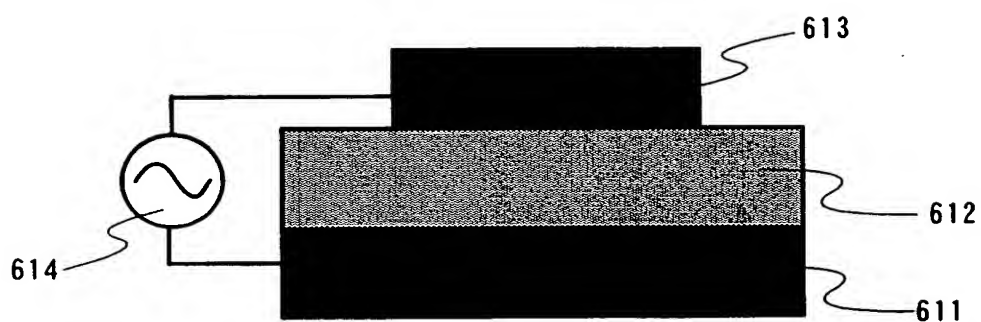
【図 5】



【図 6】

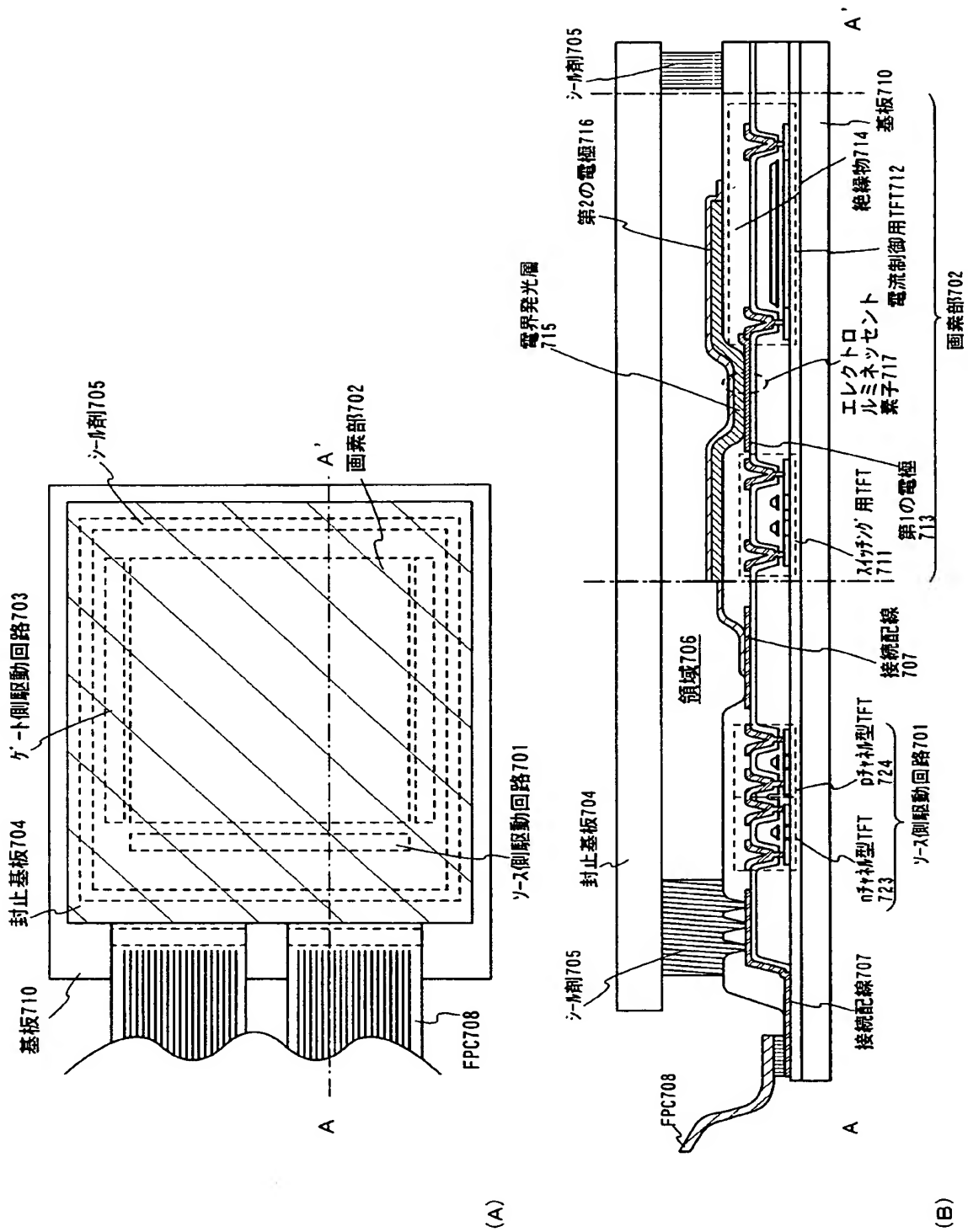


(a)

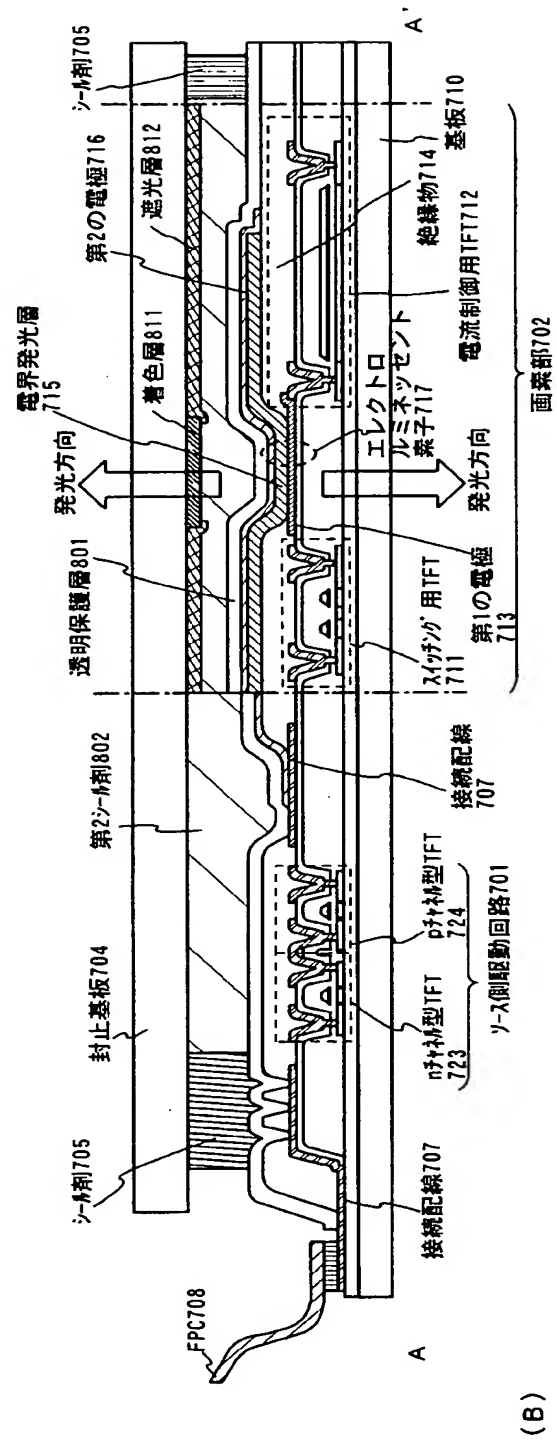
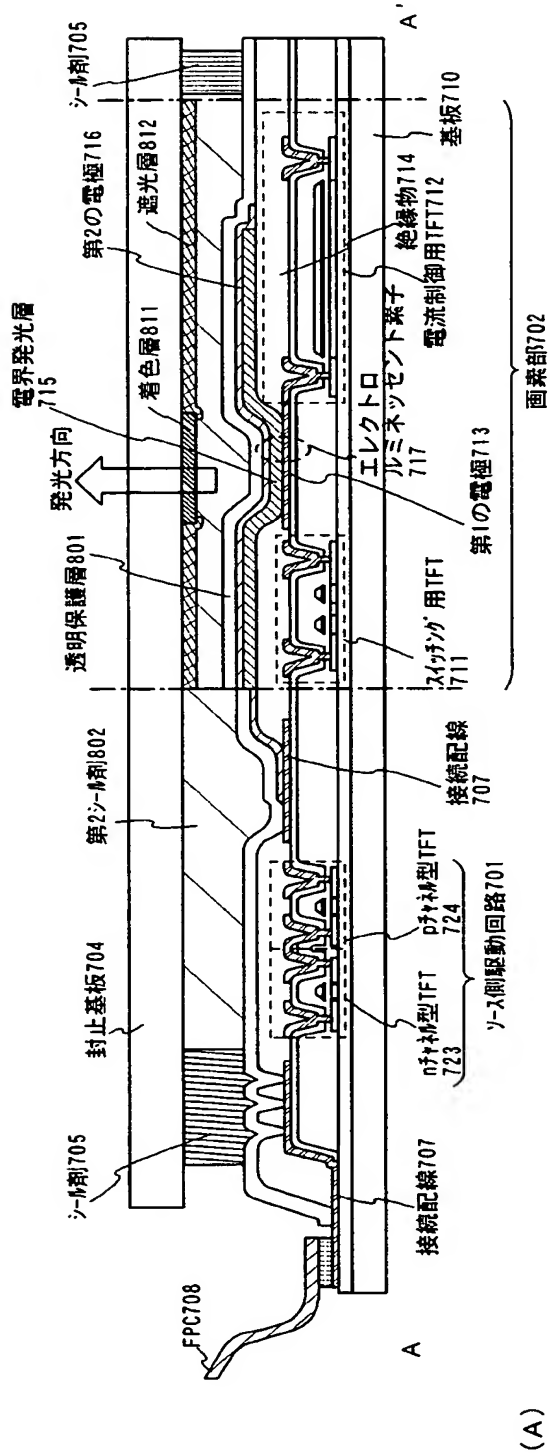


(b)

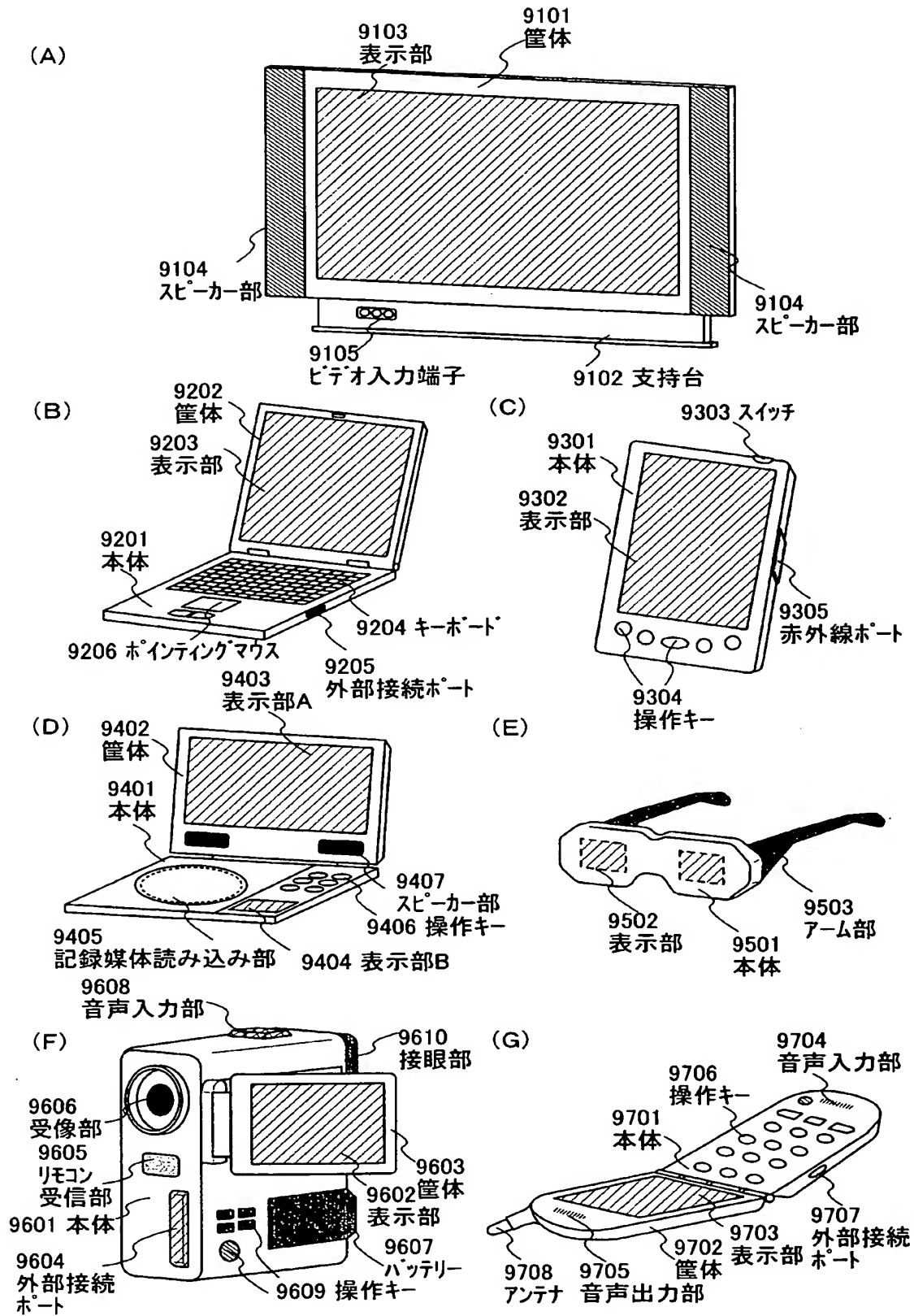
【図 7】



【図 8】

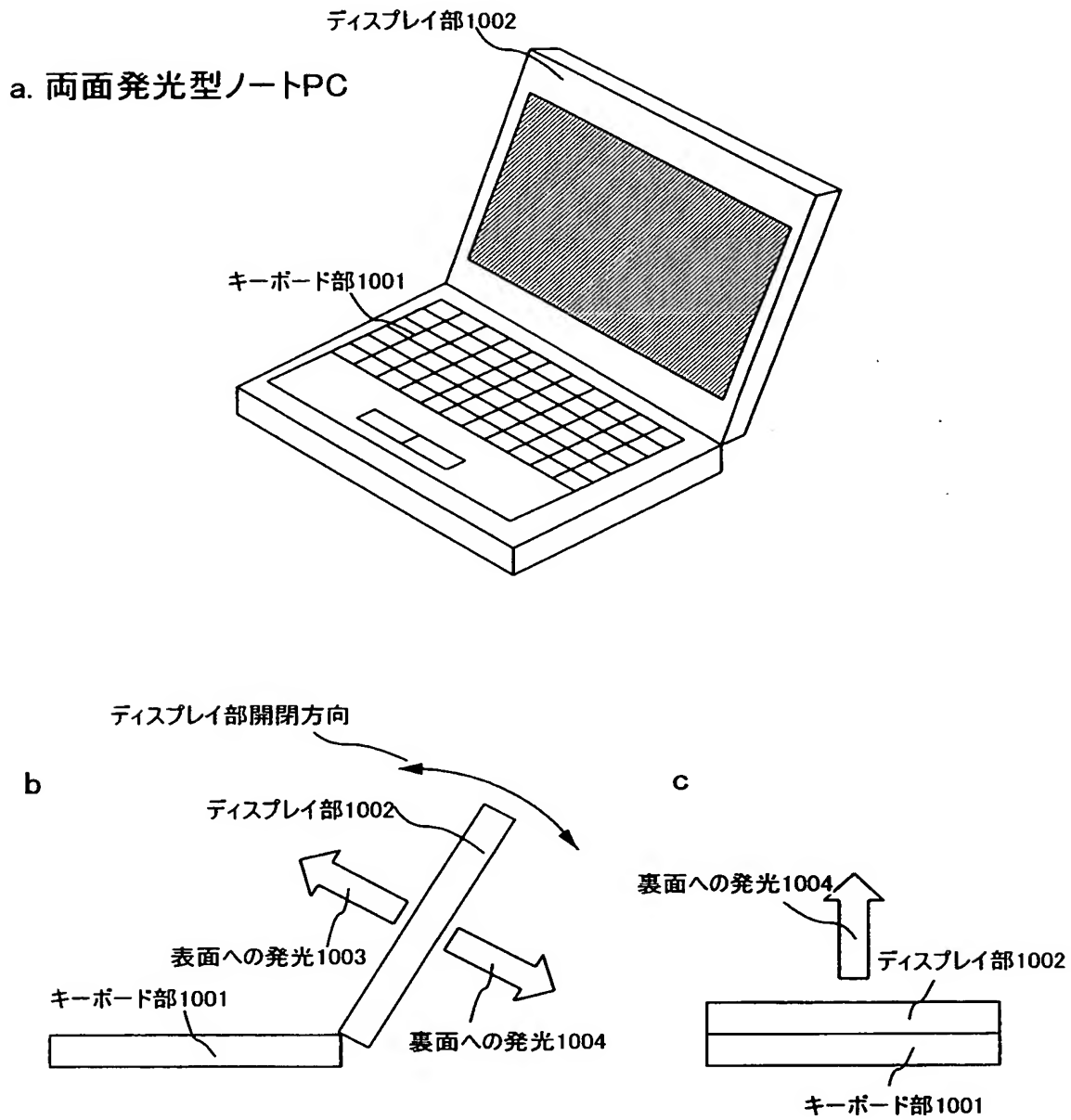


【図 9】



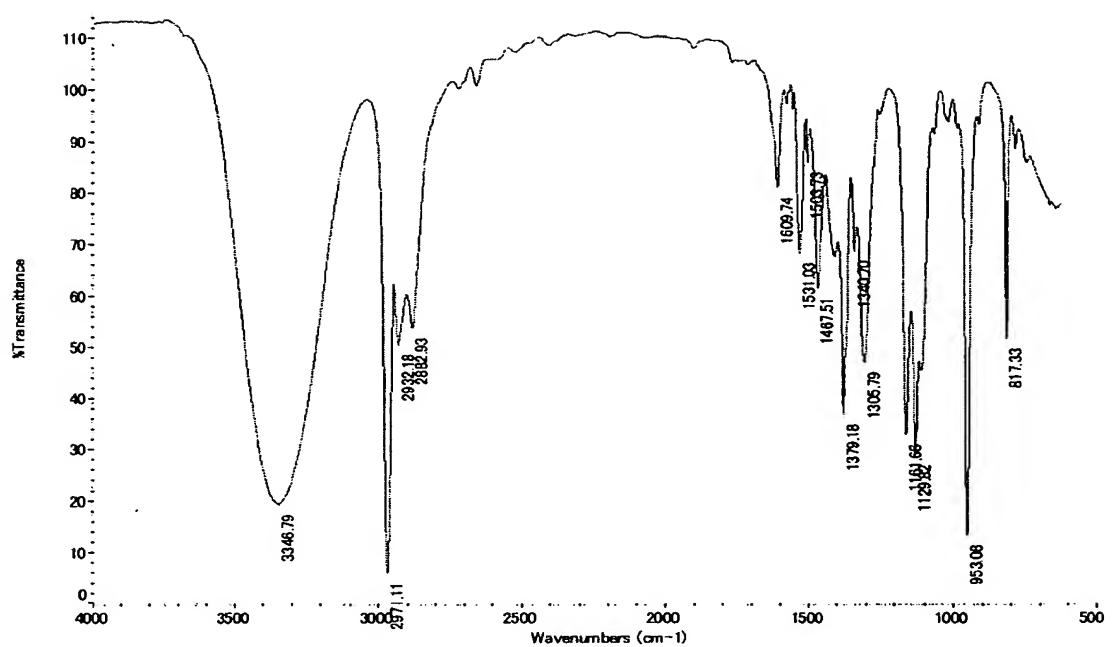


【図 10】

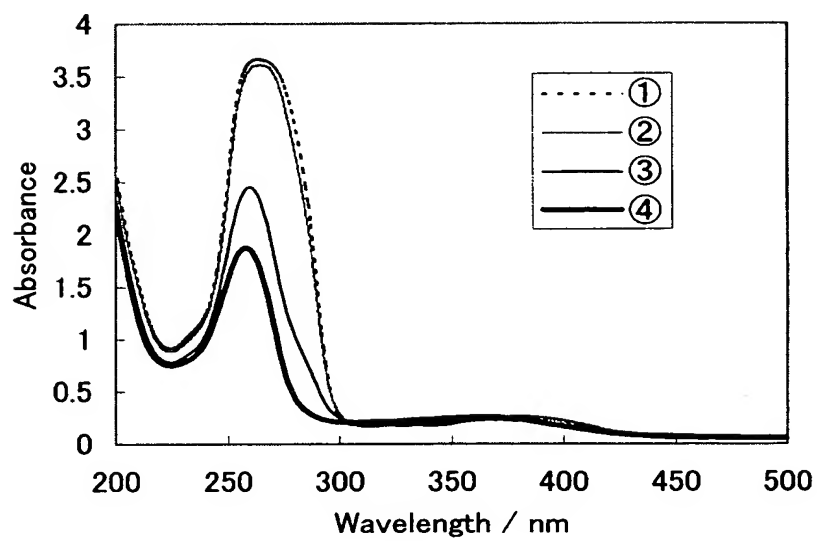




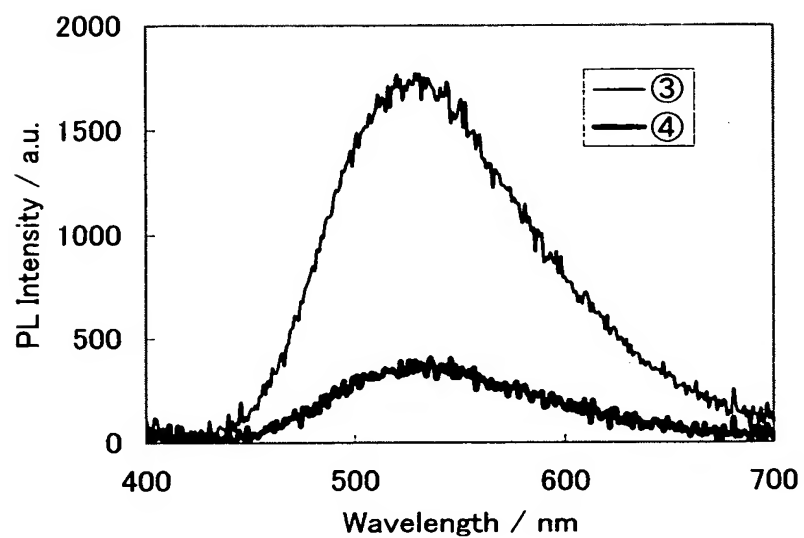
【図 1 1】



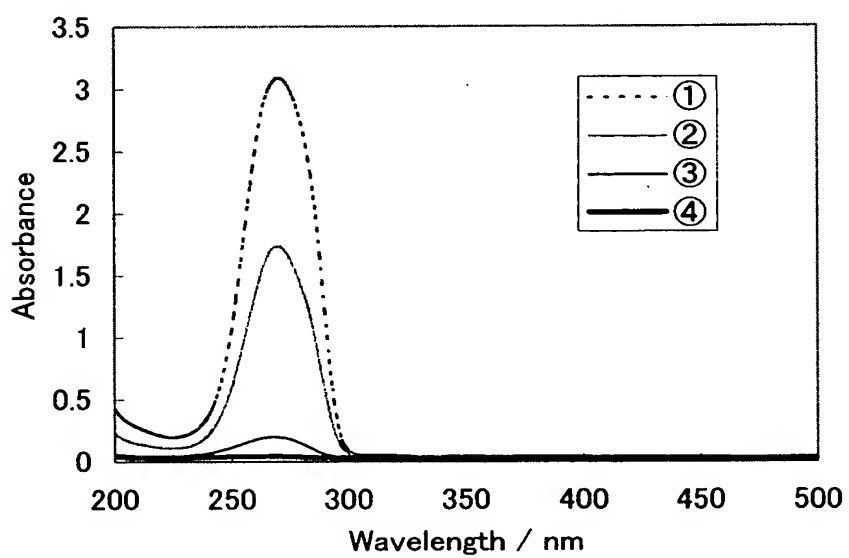
【図 1 2】



【図 13】



【図 14】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属酸化物マトリクスに直接結合した有機基を有する有機無機ハイブリッド材料を提供する。特に、金属酸化物マトリクスに直接結合した有機基が、着色性または発光性または半導体性を発現する機能性の有機無機ハイブリッド材料を提供する。また、本発明の有機無機ハイブリッド材料を合成するための原料（塗布用組成物）、およびその原料を用いた合成法を提供する。

【解決手段】 金属原子に対してキレートを形成することによって着色性・発光性・半導体性の機能を発現できる有機化合物（機能性キレート剤）104が、金属酸化物マトリクス103の金属原子に対し、ペンダント状にキレート配位している有機無機ハイブリッド材料を合成する。合成法としては、金属アルコキシドと機能性キレート剤を含むゾル（塗布用組成物）を調製し、ゾルーゲル法により合成すればよい。

【選択図】 図1



特願 2 0 0 3 - 0 8 5 6 8 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 5 3 8 7 8]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地
氏 名	株式会社半導体エネルギー研究所